SILBER-PROBIRMETHODE: CHEMISCH UNTERSUCHT

Gerrit Jan Mulder

Digitized by Google

Assaying

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.
Received October 1882
Accessions No. 21215 Shelf No.

Digitized by Google

Die

Silber-Probirmethode.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die

Silber-Probirmethode.

Chemisch untersucht

von

G. J. Mulder,
Professor der Chemie an der Universität zu Utrecht.

Aus dem Holländischen übersetzt

von

Dr. Chr. Grimm.

REESE LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Leipzig

Verlagsbuchhandlung von J. J. Weber.

1859.

Digitized by Google

TN580
S5M8

21215

Digitized by Google

Vorwort des Ueberſetzers.

Unter dem vorſtehenden Titel übergebe ich dem deutſchen Publicum die Ueberſetzung von Mulder's »Essayeer-Methode van het Zilver« aus deſſen »Scheikundige Verhandelingen en Onderzoekingen, 1. Deel, 1. Stuk, 1857«, worin er die Reſultate einer ſorgfältigen Bearbeitung des Gay-Luſſac'ſchen Verfahrens, das Silber auf naſſem Wege zu probiren, niedergelegt hat. Die deutſche Ausgabe hat jedoch eine weſentliche Vermehrung und Verbeſſerung dadurch erhalten, daß der Herr Verfaſſer ſo freundlich war, hier und da ſelbſt einige Aenderungen anzugeben, und mir außerdem die Reſultate ſeiner ſpäteren, nach dem Drucke des Originals ausgeführten Unterſuchungen im Manuſcript zur Benutzung bei der vorliegenden Ueberſetzung mitzutheilen. Auf dieſe Weiſe iſt das 4. Kapitel des 1. Ab-

Digitized by Google

ſchnittes ganz neu hinzugekommen, und hat das 2. Kapitel des 2. Abſchnittes, in Betreff der bei der Silberprobe zu verwendenden Salpeterſäure, eine Erweiterung erfahren.

Daß die Holzſchnitte nicht, wie bei dem Originale, auf einer Tafel angehängt, ſondern in den Text eingedruckt ſind, dürfte zur größeren Bequemlichkeit bei dem Gebrauche des Buches beitragen.

Biebrich a. Rh., im März 1859.

Dr. Chr. Grimm.

Digitized by Google

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Einleitung 3

Erster Abschnitt.

Die chemische Untersuchung.

Erstes Kapitel.
Feste Körper in Flüssigkeiten 9

Zweites Kapitel.
Das Chlorsilber 18

Drittes Kapitel.
Der neutrale Punkt und der wechselseitige Niederschlag 29

Viertes Kapitel.
Nähere Untersuchung über das Verhalten des Chlorsilbers gegen Wasser und Säuren 62

Fünftes Kapitel.
Das Ende der Analyse 93

Sechstes Kapitel.
Zurücktitriren mit Silberlösung 110

Siebentes Kapitel.
Die Normallösung 116

Achtes Kapitel.
Einfluß der Temperatur auf die Normallösung 122

Neuntes Kapitel.
Die Wichtigkeit der Controle 142

Zehntes Kapitel.
Fremde Metalle in Silberlegirungen 145

Elftes Kapitel.
Das Aequivalentgewicht des Silbers und Kochsalzes 218

Digitized by Google

Zweiter Abschnitt.

Die Methode.

Seite

Erstes Kapitel.
Die Apparate 229
Zweites Kapitel.
Die zum Probiren nöthigen Substanzen 263
Drittes Kapitel.
Die Annäherungsprobe 298
Viertes Kapitel.
Das Probiren 314
Fünftes Kapitel.
Die Genauigkeit 327

Druckfehler.

Seite 37 Zeile 8 v. o. lies wechselseitigen statt immer wieder entstehenden.
„ 45 „ 12 v. o. „ Zehntelsilberlösung statt Zehntelkochsalzlösung.
„ 89 „ 12 v. u. „ erhält statt enthält.
„ 148 „ 6 v. u. „ jedem statt jeder.
„ 153 „ 2 v. o. „ 40 5-Frankenstücke statt 40-Frankenstücke.
„ 183 „ 13 v. o. „ Grm. statt Thle.
„ 207 „ 10 v. o. „ 65,25 statt 65,3.
„ 246 „ 5 v. u. „ und statt un-

Digitized by Google

Die

Silber-Probirmethode.

Digitized by Google

Einleitung.

In den letzten Tagen der Regierung König Karls des Zehnten von Frankreich machte der berühmte Gay-Lussac den Vorschlag, die bisherige Methode der Silberprüfung mittelst Cupellation durch eine andere zu ersetzen. Man hatte gefunden, daß die Cupellationsmethode selbst in den Händen erfahrener Praktiker keine übereinstimmenden Resultate lieferte, und Fehlerquellen in sich schloß, welche man nicht zu vermeiden wußte. Die neue Methode war eine maaßanalytische. Man löst hiernach eine gewogene Menge des zu untersuchenden, sowie eine gleichfalls gewogene Menge chemisch reinen Silbers in Salpetersäure auf; bereitet sich ferner eine wässerige Kochsalzlösung von bekannter Stärke, und setzt von dieser letzteren so viel zu den Silberlösungen, als in beiden Fällen zur Fällung des Silbers erforderlich ist. Da nun zwischen Kochsalz und salpetersaurem Silberoxyde eine doppelte Zersetzung in der Weise stattfindet, daß man salpetersaures Natron, und für jedes Aequivalent des

Digitized by Google

zugefügten Kochsalzes ein Aequivalent unlösliches Chlorsilber erhält, so ist man im Stande, aus der Menge der verbrauchten Kochsalzlösung den Feingehalt einer jeden Silberlegirung zu bestimmen. Die reine Silberlösung dient hierauf als Controle für die Richtigkeit des Maaßes, womit der Silbergehalt der zu untersuchenden Legirung gemessen wurde. Hatte man z. B. 1 Grm. reines Silber und 1 Grm. der Legirung abgewogen, und waren von einer und derselben Kochsalzlösung zur vollständigen Fällung der reinen Silberlösung 1000, zur vollständigen Ausfällung des Silbers der Legirung dagegen nur 900 Raum-Theile verbraucht worden, so verhält sich der Werth der zu untersuchenden Silberlegirung zu dem des reinen Silbers wie 900 : 1000.

Diese ausgezeichnete Methode befriedigte nicht nur, wie dies so häufig geschieht, blos ihren Erfinder, sondern in demselben Grade Alle, welche sie kennen lernten. In kurzer Zeit verdrängte sie die Cupellationsmethode überall, wo es sich um Genauigkeit handelte, und kam immer mehr in Aufnahme. Gay-Lussac beschrieb dieselbe so, wie sie noch überall angewendet wird, in seiner Schrift: »Instruction sur l'essai des matières d'argent par la voie humide; Paris 1832«, und in der deutschen Bearbeitung von Liebig: „Vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren, Braunschweig 1833".

Es ist ein glänzender Beweis für die Brauchbarkeit dieser Methode, daß sie in der langen Reihe von Jahren keine Veränderung erfahren hat; noch steht sie als ein Denkmal

Digitized by Google

da, welches Gay-Luſſac ſeinem eigenen praktiſchen Talente errichtet hat.

Doch muß man ſich wundern, daß dieſelbe ſeit ihrer Entdeckung und allgemeinen Verbreitung nicht öfter und zu wiederholten Malen Gegenſtand der Unterſuchung geweſen iſt. Wenigſtens ſind keine Reſultate ſolcher Unterſuchungen bekannt geworden. Vor allen Dingen muß man wohl bedenken, daß die Wiſſenſchaft ſeit jener Zeit bedeutende Fortſchritte gemacht hat; außerdem hat aber auch Gay-Luſſac noch manchen wiſſenſchaftlich-wichtigen Punkt gar nicht aufgeklärt und ſogar ganz unerörtert gelaſſen.

Ohne Zweifel hat Mancher, der dieſe Methode täglich anwendet, vielerlei ſchätzbare Beobachtungen geſammelt; allein es ſind bis jetzt noch keinerlei Mittheilungen darüber zum allgemeinen Beſten bekannt geworden. In den Hand- und Lehrbüchern findet man Nichts als die Principien angegeben, worauf dieſe Methode beruht. Und doch giebt es gewiß auch hier noch Vieles, was wiſſenswürdig und wichtig iſt, wie überhaupt in Allem, was die Wiſſenſchaft betrifft, wenn man erſt einmal tiefer eindringt und die Thatſachen von allen möglichen Seiten beleuchtet.

Es möge mich daher Niemand der Vermeſſenheit beſchuldigen, daß ich, während Andere, die in dieſer Methode unendlich mehr Erfahrungen geſammelt haben, ſchweigen, es wage, dieſes Verfahren einer genauen chemiſchen Unterſuchung zu unterwerfen. Man möge mir ferner verzeihen, wenn ich verſuche, die mir dabei entgegentretenden eigenthümlichen Erſcheinungen aufzuhellen und im Allgemeinen danach

Digitized by Google

zu ſtreben, das Verfahren von dem Geſichtspunkte aus zu beleuchten, von welchem die heutige Wiſſenſchaft bei Beurtheilung und Würdigung einer ſolchen Methode ausgehen muß.

Trotzdem daß mein verehrter Freund van Riemsdijk*) mir ſein von ihm befolgtes Verfahren mitgetheilt und zur freien Verfügung geſtellt hat, fühle ich ſehr wohl, wie ſehr es mir an den nöthigen Erfahrungen zu einer würdigen Behandlung dieſes Gegenſtandes fehlt. Es würde mir jedoch zur großen Genugthuung gereichen, wenn er mir das Zeugniß geben könnte, recht viel Brauchbares von ihm gelernt zu haben.

Bei einem Theile der nachfolgenden Unterſuchungen unterſtützte mich Herr Vlaanderen mit ſeiner gewöhnlichen Bereitwilligkeit in der Weiſe, daß wir dieſelben gemeinſchaftlich ausführten.

Obgleich ſich meine Bemerkungen und näheren Erläuterungen nicht auf das Ganze beziehen, ſo glaubte ich doch die ganze Methode, ſowohl in ihrer praktiſchen Anwendung, als nach ihrer wiſſenſchaftlichen Seite hin durcharbeiten zu müſſen.

Was ihre praktiſche Ausführung betrifft, ſo werde ich insbeſondere mittheilen, was ich, ſowohl zur Erreichung der nöthigen Genauigkeit, als auch zur bequemen Ausführung, für zweckmäßig befunden habe. Ich habe die Apparate nach meiner eigenen Erfahrung abgeändert, und werde die angebrachten Veränderungen rechtfertigen, ohne deshalb

*) Freiherr A. W. G. van Riemsdijk iſt Mitglied des Königl. Holländiſchen Münzcollegiums. Anmerkung des Ueberſetzers.

Digitized by Google

Jemand die Ueberzeugung aufdringen zu wollen, daß mein Apparat beſſer ſei.

Daß man genaue Reſultate damit erzielt, werden die Beiſpiele zur Genüge lehren; daß er einfach iſt, geht daraus hervor, daß man ihn ſich ſelbſt aus dem in jedem chemiſchen Laboratorium vorhandenen Materiale zuſammenſetzen kann.

Die Waage iſt das Einzige, was man aus einer anderen Quelle beziehen muß; und gerade ſie iſt es, welche, ſelbſt bei einer Empfindlichkeit von $\frac{1}{20}$ Milligr., es unmöglich macht, die Genauigkeit ſo weit zu treiben, als es im andern Falle möglich ſein würde.

Die Methode ſelbſt geſtattet ohne Schwierigkeit, den Silbergehalt, bei Anwendung von 1 Gramm Silber, auf $\frac{1}{20}$ Milligr. genau zu beſtimmen.

Ich theile das Ganze ein in

I. Die chemiſche Unterſuchung und
II. Die Methode.

Es mag gleich hier erwähnt werden, daß man bei der Silberprobe unter normaler Kochſalzlöſung eine Auflöſung von Kochſalz in Waſſer verſteht, welche in 100 CC. bei 15° C. 0,54141 Grm. Kochſalz enthält, gerade die Menge, welche zur Fällung von 1 Grm. reinem Silber erforderlich iſt. Eine Zehntelkochſalzlöſung bedeutet eine Flüſſigkeit, welche auf 1 Thl. der normalen Kochſalzlöſung mit 9 Thln. Waſſer verdünnt iſt. Eine Zehntelſilberlöſung endlich heißt eine Auflöſung von 1 Grm. reinem Silber in Salpeterſäure, welche bei

Digitized by Google

15°C. mit 1 Liter Waſſer von derſelben Temperatur verdünnt iſt.

Die Zehntelkochſalzlöſung und Zehntelſilberlöſung beſitzen in demſelben Volumen gleiche Stärke; denn 1 CC. Zehntelkochſalzlöſung ſchlägt 1 Milligr. Silber nieder, und 1 CC. der Zehntelſilberlöſung enthält auch 1 Milligr. reines Silber.

Digitized by Google

REESE LIBRARY

Erſter Abſchnitt.

Die chemiſche Unterſuchung.

Erſtes Kapitel.

Feſte Körper in Flüſſigkeiten.

Um eine tiefere Einſicht in die Methode der Silberbeſtimmung zu erlangen, wonach man durch Kochſalz aus einer Löſung des Silbers in Salpeterſäure Chlorſilber niederſchlägt, müſſen wir uns zuvörderſt über den Vorgang Rechenſchaft geben, welcher ſtattfindet, wenn verſchiedene Stoffe in einer Flüſſigkeit mit einander in Berührung treten. Es iſt ſehr leicht geſagt: „das Kochſalz veranlaßt in der Löſung des ſalpeterſauren Silberoxydes die Bildung von Chlorſilber, während gleichzeitig ſalpeterſaures Natron entſteht. Das Erſtere iſt unlöslich und wird niedergeſchlagen; das ſalpeterſaure Natron dagegen bleibt in Löſung.“ Es bedarf jedoch keines Beweiſes, daß der Vorgang nicht ganz ſo einfach iſt. Wenn es auch ganz richtig iſt, daß darin allerdings das Weſen dieſer Wechſelzerſetzung ausgeſprochen iſt, ſo beſchränkt ſich der ganze Proceß doch keineswegs auf dieſe Zerſetzung allein.

Digitized by Google

Ganz unabhängig von dem eigentlich chemischen Vorgange, machen sich in den Wirkungen, welche zwischen festen Stoffen, die in Flüssigkeiten suspendirt sind, stattfinden, sowie auch in vielen andern Fällen sogenannte physikalische Einflüsse geltend. Diese spielen dabei bisweilen eine so wichtige Rolle, daß Berthollet in seinem »Essai de Statique Chimique«, 1803, dieselben in den Vordergrund stellen zu müssen glaubte.

In der That sind diese Einflüsse von hoher Bedeutung, obgleich unsere Kenntniß derselben noch sehr unvollkommen und ungeordnet ist, und die Gesetze, nach denen sie wirken, noch nicht erforscht sind.

Aber sollen wir sie deshalb als nicht bestehend zur Seite schieben oder als von keinem oder nur unbedeutendem Einflusse geringschätzen?

Schon das Bedürfniß, die größtmögliche Genauigkeit zu erreichen, nöthigt den, der die Chemie blos als praktische Wissenschaft gebraucht, zur Beachtung aller Einflüsse, ohne sich darum zu kümmern, ob sie chemische oder physikalische Einflüsse heißen. Der Mann der Wissenschaft seinerseits bemächtigt sich der Resultate der angewandten Chemie, um eine tiefere Einsicht in das Wesen der Wissenschaft selbst zu erlangen; denn häufig liegen in den Erfahrungen der praktischen Chemie reiche Schätze verborgen, aus welchen für die reine Wissenschaft bedeutende Vortheile durch Erweiterung des Kreises positiver Kenntnisse erwachsen können.

Die Fällung des Silbers durch Kochsalz bietet bei genauerem Studium der dabei stattfindenden Vorgänge Erscheinungen dar, die aufmerksam beobachtet zu werden ver-

Digitized by Google

dienen. Obgleich es noch nicht gelungen ist, sie in jeder Hinsicht auf ihren wahren Grund zurückzuführen, so müssen doch die Ursachen, denen sie ihr Entstehen verdanken, den Eigenschaften mancher andern bei diesem Vorgange thätigen Stoffe ebenbürtig zur Seite gestellt werden. Es scheint mir daher zweckmäßig, diese Erscheinungen am Anfange unserer Untersuchung unter einen allgemeinen Gesichtspunkt zusammenzufassen, oder wenigstens nachzuweisen, daß ein Zusammenhang wirklich besteht, und auf diese Weise den Kreis unserer Vorstellungen über die bei der Silberprobe uns entgegentretenden Erscheinungen zu erweitern.

Zuerst will ich den Zustand näher ins Auge fassen, worin sich von einander verschiedene feste Stoffe befinden, wenn sie in einer Lösung mit einander in inniger Berührung sind. Ich setze dabei voraus, daß es Stoffe sind, welche im Allgemeinen eine chemische Wirkung aufeinander ausüben, und die entweder gar nicht oder nur in geringem Grade bei ihrer gegenseitigen Einwirkung durch die sogenannten physikalischen Ursachen unterstützt werden.

In vielen Fällen läßt sich nachweisen, daß die Auflösung eines Stoffes a auf das chemische Verhalten zweier andern, in derselben Lösung befindlichen Stoffe b und c einen sehr bedeutenden Einfluß ausüben kann. Ein einfaches Beispiel der Art führt Vauquelin an (Ann. de chimie et phys. T. 12). Er bereitete sich eine vollständig gesättigte wässerige Lösung eines Salzes a, löste darin ein Salz b auf, und war nun im Stande, wieder eine neue Menge des Salzes a in dieser Flüssigkeit aufzulösen. Der Grad der Löslichkeit von a war zuerst abhängig von der

Digitized by Google

Wechselwirkung zwischen a und dem Wasser; allein durch die Gegenwart von b wurde eine weitere Menge von a disponirt, in Lösung zu gehen.

In diesem Beispiele ist natürlich vorausgesetzt, daß die Salze nicht chemisch auf einander wirken. Es folgt also daraus, daß zwei in Lösung befindliche Salze, welche keine chemische Wirkung auf einander ausüben, das Vermögen besitzen, ihre Löslichkeit gegenseitig zu erhöhen.

Ebenso wie die physikalische Theilbarkeit fester Körper ohne Grenzen ist, so giebt es auch keinen festen Körper, welcher absolut unlöslich wäre, weil er sich eben in unendlich kleine Theilchen zerlegen läßt. Was man in der Chemie unlöslich nennt, ist weit davon entfernt, es wirklich zu sein. Daß sich der schwefelsaure Baryt in Wasser, die Zinnsäure in verdünnter Salpetersäure, der kohlensaure Kalk in kohlensäurefreiem Wasser u. s. w. auflösen, läßt sich mit leichter Mühe darthun.

Wenn das Wasser im Stande ist, von allen Körpern im fein vertheilten Zustande Etwas aufzulösen, und wenn, wie aus dem Beispiele von Vauquelin hervorgeht, die Löslichkeit eines Salzes durch die Gegenwart eines andern Salzes bedeutend erhöht wird, dann muß auch der Fall vielfach vorkommen, daß ein in Wasser sogenannter unlöslicher Körper durch einen andern löslichen in merklichem Grade in Auflösung gebracht, oder, wenn er anders fällbar ist, in Auflösung gehalten werden kann.

Das chemische Verhalten wird also hier durch eine einfache Auflösung modificirt; denn der Körper, den wir blos im unlöslichen Zustande kennen, bleibt gelöst und zeigt sich

Digitized by Google

uns in einem Zustande, welcher von dem für denselben charakteristischen Verhalten ganz und gar abweicht.

Als Beispiel der Einwirkung sogenannter physikalischer Einflüsse auf den chemischen Charakter der Stoffe mag die zwischen den wässerigen Lösungen von schwefelsaurem Natron und Chlormagnesium stattfindende Wechselwirkung dienen. Aus der gemischten Lösung scheiden sich, je nach der Verschiedenheit der Temperatur, ganz verschiedene Krystallisationen aus. So erhält man bei gewöhnlicher Temperatur aus einer solchen Lösung Krystalle von schwefelsaurem Natron, während das Chlormagnesium in Lösung bleibt; bei erhöhter Temperatur erhält man umgekehrt Krystalle von schwefelsaurer Magnesia und Kochsalz, während bei Siedhitze endlich die Abscheidung eines Doppelsalzes von schwefelsaurer Magnesia mit schwefelsaurem Natron stattfindet. Hierauf gründet sich das Verfahren Balards, aus dem Meerwasser durch ferneres Abkühlen der Mutterlauge von den Kochsalzkrystallen schwefelsaures Natron zu gewinnen (Regnault: Cours élément. de Chimie p. 577).

Ueberläßt man eine wässerige Lösung aus gleichen Theilen schwefelsaurem Kali und Chlormagnesium der Krystallisation, so erhält man zuerst Krystalle von schwefelsaurem Kali; hierauf krystallisirt ein Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia, etwas später Chlormagnesium und endlich schwefelsaure Magnesia aus (Berthollet, Stat. Chim. T. 1, p. 100). Ganz dieselbe Reihenfolge in der Ausscheidung von Kali- und Magnesiasalzen beobachtet man beim Verdampfen des Meerwassers.

Es giebt Beispiele in Menge von dem Löslichwerden sonst

Digitized by Google

unlöslicher Salze, wenn gleichzeitig noch andere Salze in der Flüſſigkeit vorhanden ſind. Zwei Löſungen, von denen die eine 1 Proc. kohlenſaures Natron, die andere 1 Proc. ſchwefelſaure Magneſia enthält, liefern keinen Niederſchlag; enthalten die Löſungen aber 1½ — 2 Proc. der genannten Salze, ſo beobachtet man nunmehr eine Fällung. Die hierbei gebildete Magnesia alba bleibt ſchon in 200 Thln. Waſſer gelöſt, während ſie 2500 Thle. reines Waſſer zu ihrer Löſung erfordert (Fyfe). Vermiſcht man zwei Löſungen, wovon die eine auf 100 Thle. Waſſer 7⅓ Thl. Chlorcalcium, die andere auf 100 Thle. Waſſer 7⅓ Thle. ſchwefelſaure Magneſia enthält, ſo entſteht in dieſen 200 Thln. Waſſer kein Niederſchlag, während doch 1 Thl. ſchwefelſaurer Kalk, nach Anthon, 438 Thle. Waſſer zu ſeiner Löſung erfordert, und in dieſem Falle 5,75 Thle. dieſes Salzes gebildet wurden (Brandes in Schweiggers Journal N. R. Bd. 13, S. 158).

Verſetzt man die Löſung eines Strontianſalzes mit einer Gypslöſung, ſo entſteht ſchwefelſaurer Strontian. Dieſer Niederſchlag löſt ſich auf Zuſatz von Kochſalz allmälig auf; ein Verhalten, welches der ſchwefelſaure Baryt nicht zeigt. Das Kochſalz löſt demnach ſchwefelſauren Strontian auf.

Gyps, welcher ſich, nach Anthon, in 438 Thln. Waſſer löſt, wird ſchon von 122 Thln. einer geſättigten Kochſalzlöſung aufgenommen. In dem Steinſalz findet ſich ſehr häufig Gyps.

Der Gyps löſt ſich ferner in eſſigſaurem Natron, ohne daß man auch hier die Bildung eines eigentlichen Doppelſalzes annehmen könnte. Vermiſcht man hinlänglich con-

Digitized by Google

centrirte Lösungen von schwefelsaurem Natron und essigsaurem Kalk, theilt die Flüssigkeit in zwei Theile und versetzt die eine Hälfte mit Kochsalzlösung, so wird dieselbe vollständig klar, während die andere durch ausgeschiedenen schwefelsauren Kalk dauernd getrübt bleibt.

Durch Kohlensäure milchig gewordenes Kalkwasser wird, nach Guyton, hell, sobald man eine Auflösung von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali hinzufügt (Berthollet, Stat. Chim. T. 1, p. 103).

Eisenoxydsalze werden durch kohlensaure und kaustische Alkalien niedergeschlagen; die gleichzeitige Gegenwart von Weinsteinsäure verhindert jedoch die Fällung. Zucker wirkt ebenso. Nimmt man nun auch im ersten Falle an, was jedoch nach den allgemeinen Grundsätzen der Chemie nicht statthaft ist, daß das gebildete weinsteinsaure Eisenoxyd durch kaustische oder kohlensaure Alkalien nicht zersetzt würde, so ist doch das Verhalten des Zuckers, welcher gleichfalls die Fällung des Eisenoxydes verhindert, jedenfalls nach chemischen Grundsätzen als abnorm zu bezeichnen. Mit den Kupferoxydsalzen verhält es sich ganz ebenso.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Oxalsäure gegen Eisenoxydsalze und gelbes Blutlaugensalz. Bei Gegenwart desselben wird zwar auch Berlinerblau gebildet, aber nicht niedergeschlagen; es bleibt vielmehr gelöst (blaue Dinte).

Es kann in diesem Falle von einer eigentlich chemischen Wirkung der Oxalsäure gar nicht die Rede sein, da die neue Verbindung in der That gebildet wird, aber in Lösung bleibt.

Wir haben also hier eine Reihe von Beispielen für das, was man unter der physikalischen Kraft versteht, einer Kraft,

Digitized by Google

welche ihren Einfluß auf die chemische Bildung von Körpern geltend macht. Denn daß sich diese Stoffe nicht als solche in der Auflösung befinden, wenn sie ihrer Natur nach schon längst niedergeschlagen sein müßten, liegt außer allem Zweifel.

Die Vorstellung, welche wir uns noch heute nach dem Vorgange Berthollet's über diese Erscheinungen bilden, ist in kurzen Worten folgende.

Wenn sich zwei Salze in einer Auflösung wechselseitig zersetzen, so entstehen nicht zwei, sondern vier Salze. Diese bleiben so lange in größerer oder geringerer Menge bestehen, bis sämmtliche hierbei thätige chemische und physikalische Wirkungen ins Gleichgewicht gekommen sind. Vermischt man z. B. eine Lösung von Chlorcalcium mit einer Lösung von schwefelsaurer Magnesia, so enthält die gemischte Lösung, außer den zwei genannten, noch zwei andere Salze, nämlich schwefelsauren Kalk und Chlormagnesium. — Die etwaige Entstehung eines Niederschlages ist keineswegs durch die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit eines der Salze, hier z. B. des Gypses, in Wasser bedingt, indem kein reines Wasser vorhanden ist; sie wird vielmehr nur dann stattfinden können, wenn jenes Salz in dem vorhandenen Salzgemenge unlöslich ist. Löst sich jener Körper gar nicht darin auf, so wird er vollständig niedergeschlagen; ist er wenig löslich darin, so wird er zum größten Theile gefällt; löst er sich aber sehr leicht darin auf, so entsteht entweder gar keine, oder nur eine sehr unbedeutende Fällung.

Ein recht schlagendes Beispiel bieten uns für diesen Fall schwefelsaures Kali und Chlorcalcium. Der beim Ver-

Digitized by Google

mischen beider Salzlösungen entstehende Niederschlag ist viel geringer, als er nach Verhältniß der Löslichkeit des Gypses in Wasser sein müßte.

Was von den vier Salzen (schwefelsaures Kali, Chlorcalcium, schwefelsaurer Kalk und Chlorkalium) in Lösung bleibt, befindet sich in dem Zustande eines physikalisch-chemischen Gleichgewichtes.

Ueberall nun, wo wir es mit Salzen oder im Allgemeinen mit verschiedenartigen Körpern zu thun haben, die sich nebeneinander in einer Lösung befinden, treffen wir auch mehr oder weniger auf solche Einflüsse, die soeben an einigen Beispielen näher erörtert worden sind. Die Silberprobe auf nassem Wege ist allein für Denjenigen davon ausgenommen, welcher das Chlorsilber für absolut unlöslich hält, und den hohen Werth dessen geringachtet, was Berthollet's Meisterhand darüber aufgezeichnet hat.

Wer dagegen durchdrungen ist von der Wahrheit, daß die Gegenwart vielleicht eines jeden Körpers, ganz gewiß aber wenigstens vieler derselben, einen Einfluß auf die chemische Abscheidung eines Stoffes ausüben kann, wird auf das Genaueste untersuchen, ob ein solcher Einfluß vorhanden, und von welcher Bedeutung er in jedem einzelnen Falle ist.

Bei der Silberprobe, insofern man es mit chemisch reinem Silber zu thun hat, kann schon die Gegenwart derjenigen Stoffe, welche dabei nicht vermieden werden können, und die keine chemische Wirkung auszuüben scheinen, von Erheblichkeit sein. Hat man es dagegen nicht mit chemisch reinem Silber zu thun, so kann die Anwesenheit jener Sub-

Digitized by Google

ſtanzen von ſo erhöhter Bedeutung werden, daß ſie ſogar auf das Reſultat der Probe ſtörend einzuwirken vermag.

Die Unterſuchung über die Rolle, welche jene Stoffe ſpielen, bildet den Hauptinhalt des erſten Abſchnittes dieſer Abhandlung.

Zweites Kapitel.

Das Chlorſilber.

Grade die Entſtehung des Chlorſilbers iſt es, um die es ſich bei der Silberprobe auf naſſem Wege handelt. Wenn es auch meine Abſicht nicht ſein kann, hier die allgemein bekannten Eigenſchaften jener Subſtanz zu wiederholen, ſo müſſen wir doch auf einige derſelben näher eingehen, um den ganzen Proceß der Silberprobe auf naſſem Wege, ſowie Alles, was irgendwie einen Einfluß darauf ausüben kann, genau kennen zu lernen.

Aus der Löſung eines Silberſalzes ſchlagen Chlorwaſſerſtoffſäure oder lösliche Chloride weißes Chlorſilber in Form eines ſogenannten käſigen Niederſchlages nieder. Dieſer bildet locker zuſammenhängende Flocken, welche beim Schütteln die kleinſten Partikelchen von Chlorſilber aufnehmen und das Hellwerden der darüberſtehenden Flüſſigkeit veranlaſſen. Durch Erwärmen erreicht man daſſelbe.

Nur wenige Körper, außer dem Chlorſilber, liefern einen Niederſchlag von ſo ſchwammiger Beſchaffenheit. Die dicken Flocken behalten ihren Zuſammenhang ſelbſt bei heftiger Bewegung und erlangen ihn ſogar wieder, wenn er

Digitized by Google

durch Umrühren zerſtört worden war. Dieſe Schwämmchen nehmen die kleineren, noch in der Flüſſigkeit ſuspendirten Theilchen beim Umſchütteln auf, ähnlich wie die Flocken von coagulirtem Eiweiß die feſten Theilchen aus einer trüben Flüſſigkeit aufnehmen. Durch Erwärmen wird die Maſſe in Bewegung verſetzt, und Alles, was eine Bewegung in derſelben hervorruft, bringt die feineren Theilchen in Berührung mit den größeren Flocken, von denen ſie alsdann aufgenommen werden. Eine Folge davon iſt das Hellwerden der Flüſſigkeit.

Durch das Schütteln erlangt jedoch die Flüſſigkeit nicht immer einen gleichen Grad von Helligkeit; man hat es aber ganz in der Hand, in jedem Falle eine vollſtändig klare Flüſſigkeit zu erhalten. Läßt man bei dem erſten Zuſatze der Kochſalzlöſung zu dem ſalpeterſauren Silberoxyde noch einen Theil des Silbers in Auflöſung, ſo bilden ſich größere Flocken, welche nach dem Schütteln im Stande ſind, die kleineren, durch neu hinzugefügte Kochſalzlöſung entſtandenen Theile beim Schütteln in ſich aufzunehmen. Man erhält auf dieſe Weiſe ſtets eine helle Flüſſigkeit. Ich komme in der Folge auf dieſe für die Silberprobe ſehr wichtige Thatſache noch ausführlicher zurück.

Unter dem Einfluſſe des Lichtes färbt ſich das Chlorſilber ſehr raſch violett und endlich ſchwarz, unter Entwicklung einer geringen Menge Chlor. Nach Pohl (Jahresb. von Liebig u. Kopp. 1851. S. 369) färbt ſich Chlorſilber, welches bei 60 — 80° C. gefällt iſt, ſelbſt nach Verlauf einiger Tage nicht, wenn es bei dieſer Temperatur in der Flüſſigkeit verbleibt. Gefärbtes Chlorſilber ſoll, nach

Digitized by Google

ihm, durch Erwärmen, wenn auch nicht grade wieder ganz weiß, so doch wieder weißer werden. Ich habe dies nicht beobachtet.

Wittstein (Repert. f. d. Pharm., Bd. 36, S. 170) nimmt in dem durch das Licht gefärbten Chlorsilber eine niedrigere Chlorstufe des Silbers, ein Silberchlorür, Ag_2Cl, an. Dieses soll, nach ihm, von Salpetersäure nicht angegriffen, von Ammoniak aber in Chlorsilber, welches sich darin auflöst, und metallisches Silber zerlegt werden, welches ungelöst bleibt. Dumas bemerkt sehr richtig (Chim. appl. aux arts, T. 3, p. 653), daß die Menge des gebildeten Chlorürs, sowie auch die des freiwerdenden Chlors sehr klein sei. Nach Rose (Ausführliches Handbuch der analyt. Chemie, Bd. 2, S. 200) kann man selbst durch eine empfindliche Waage keinen Unterschied des Gewichtes zwischen weißem und gefärbtem Chlorsilber nachweisen.

Eine Lösung von 1 Grm. reinen Silbers in Salpetersäure wurde durch eine zur Erreichung des später zu erwähnenden neutralen Punktes grade hinreichende Menge Kochsalzlösung niedergeschlagen, so daß also die Flüssigkeit weder einen Ueberschuß von Silber, noch von Kochsalz enthielt. Hierauf wurde die Flasche sammt Inhalt, unter öfterem Umschütteln, der Einwirkung des Tageslichtes ausgesetzt, um eine möglichst vollständige Färbung aller Chlorsilberpartikelchen zu erzielen. Ich fand hierbei nicht mehr freies Chlor in der Flüssigkeit, als zur Sättigung von 6,25 Milligrm. Silber erforderlich ist. 1 Grm. Silber liefert 1,33 Grm. Chlorsilber. Die zur Sättigung des freigewordenen Chlors erforderlich gewesenen 6,25 Milligr.

Digitized by Google

Silber entſprechen daher nur einer Menge von 2,06 Milligr. Chlor. Wäre dagegen blos Silberchlorür gebildet worden, ſo hätte die Hälfte von 0,33 Grm. d. i. 0,165 Grm. Chlor frei werden müſſen. In meinem Verſuche betrug die Menge des freigewordenen Chlors nur $\frac{1}{80}$ des ganzen Chlorgehaltes in dem Chlorſilber.

Dieſer Unterſchied läßt ſich allerdings durch die Waage nachweiſen und Roſe's Behauptung iſt daher unrichtig.

Der hierbei entſtandene violette Körper iſt ein Gemenge. Ein Theil deſſelben löſt ſich ſehr leicht in Ammoniakflüſſigkeit, während ein anderer durch Ammoniak zerlegt wird und ſich theilweiſe als metalliſches Pulver zu Boden ſetzt.

Ferner wurde Chlorſilber, welches durch Fällen von ſalpeterſaurem Silberoxyd mittelſt Kochſalzlöſung erhalten und einige Zeit dem Lichte ausgeſetzt geweſen war, von der darüberſtehenden Flüſſigkeit befreit und mit Ammoniakflüſſigkeit übergoſſen. Hierin löſte ſich faſt die ganze Maſſe, bis auf einen kleinen Antheil, welcher ſelbſt nach Behandlung mit einem Ueberſchuſſe von concentrirtem Ammoniak unlöslich zurückblieb. Dieſer Rückſtand hatte die Farbe eines ſehr feinen Pulvers von metalliſchem Silber, wie man es z. B. durch Behandlung einer Silberlöſung mit Ameiſenſäure erhält. Violett war es durchaus nicht, und es kann daher auch die Farbe des gefärbten Chlorſilbers dieſem Körper nicht zugeſchrieben werden.

Die in Ammoniak unlöslichen metalliſchen Theilchen ſind von verſchiedener Größe; nur wenige ſind groß genug, um auf einem Filter zurückgehalten zu werden. Sie löſen ſich in Salpeterſäure, und ihre Löſung wird durch Kochſalz

Digitized by Google

niedergeschlagen. Hieraus erkennt man, daß sie wirklich metallisches Silber sind.

Die violetten Flocken des Chlorsilbers lösen sich, mit Zurücklassung dieses metallischen Silbers, in wässerigem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit auf, aus welcher sich nach dem Sättigen mit Salpetersäure reines, weißes Chlorsilber niederschlägt. Die violette Farbe ist völlig verschwunden.

Diese Erscheinung läßt sich folgendermaßen erklären. Durch Einwirkung des Lichtes bildet sich aus dem Chlorsilber in der That etwas Chlorür, welches eine violette Farbe besitzt. Bei Behandlung des letzteren mit Ammoniak löst es sich vollkommen farblos auf, unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Silberchlorür zersetzt sich also in Chlorsilber und metallisches Silber; Ag_2Cl giebt $AgCl + Ag$. Ersteres löst sich in dem Ammoniak auf und kann sofort durch Salpetersäure wieder als weißes Chlorsilber niedergeschlagen werden. Das metallische Silber läßt sich durch Salpetersäure auflösen.

Die Beobachtung Wittstein's ist also richtig.

Salpetersäure ist selbst beim Erwärmen nicht im Stande, die violette Farbe des Chlorsilbers in die weiße überzuführen; Chlorwasser dagegen bewirkt diese Veränderung augenblicklich.

Der Grund, weshalb das Chlorsilber, welches durch Einwirkung des Lichtes so leicht eine partielle Zersetzung in Chlorür erleidet, nicht vollständig in diesen Körper verwandelt wird, liegt eben grade in der Anwesenheit des freigewordenen Chlors. Ein Ueberschuß dieses letzteren ver-

Digitized by Google

hindert die Entſtehung des violetten Körpers vollſtändig; eine geringe Menge deſſelben hemmt ſeine fernere Bildung augenblicklich. Auch hierin ſehen wir ein wichtiges Beiſpiel von dem Einfluſſe der Quantitäten auf den Chemismus.

Fände auch eine Veränderung des Chlorſilbers unter dem Einfluſſe des Lichtes in noch viel geringerem Grade ſtatt, als es in der That der Fall iſt; wäre die Menge des dabei entbundenen Chlors auch noch viel geringer, ſo liegt es doch auf der Hand, daß die Silberprobe ungenau ausfallen muß, ſobald man nur die geringſte Färbung des Chlorſilbers dabei ſtattfinden läßt. Aus dieſem Grunde ſind alle dabei zu gebrauchenden Flaſchen mit inwendig geſchwärzten Metallhüllen umgeben, und aus demſelben Grunde nimmt man die ganze Unterſuchung an einem Orte vor, wo die Flaſchen vor dem Zutritte des Lichtes geſchützt ſind. Man geſtattet dem Lichte nur in dem Augenblicke Zutritt, wo man Etwas beobachten will. Und ſelbſt dann ſetzt man das Chlorſilber nicht dem Lichte aus, ſondern läßt die Flaſche in ihrer Umhüllung und hebt ſie nur ſo weit heraus, daß der obere Theil der Flüſſigkeit ſichtbar wird. — Bei dem Umſchütteln der Flaſchen in den Hüllen bedeckt man den Hals derſelben, etwa mit einer doppelten Mütze von ſchwarzem Linnen, damit während des Umſchüttelns kein Chlorſilberpartikelchen dem Lichte ausgeſetzt wird.

Daß die Bildung des violetten Körpers aus dem Chlorſilber unter Entweichung von Chlor ſtattfindet, erhellt daraus, daß das Chlorſilber in einer mit Chlorgas gefüllten Flaſche, ohne ſeine Farbe zu verändern, dem Lichte ausgeſetzt werden kann.

Digitized by Google

Dieſelbe Veränderung, wie unter Einwirkung des Lichtes, erleidet das Chlorſilber auch beim Erhitzen im trocknen Zuſtande. Hierbei ſchmilzt daſſelbe und verliert gleichfalls eine geringe Menge Chlor. Daher fallen dann auch alle auf dieſe Weiſe ausgeführten Silber- oder Chlorbeſtimmungen etwas zu niedrig aus. Das anfänglich weiße Chlorſilber färbt ſich dabei um ſo intenſiver, je mehr Chlor ausgetrieben wird.

In Waſſer iſt das Chlorſilber in hohem Grade unlöslich. Verdünnt man eine Löſung von $\frac{1}{5}$ Milligr. Silber mit 200 CC. = 200,000 Milligr. reinem Waſſer und ſetzt eine äquivalente Menge Kochſalz hinzu, ſo beobachtet man deutlich die Entſtehung einer bläulichen milchigen Trübung. Es läßt ſich demnach $\frac{1}{1000000}$ Silber in wäſſeriger Löſung in Form von Chlorſilber erkennen. Dieſe Eigenſchaft des Chlorſilbers iſt für die Silberprobe auf naſſem Wege eine der wichtigſten. Dazu, einen Niederſchlag deutlich zu unterſcheiden, iſt indeſſen die vierfache Menge Silber erforderlich.

Auf Zuſatz von Salpeterſäure erfolgt keine Verminderung der milchigen Trübung oder des Niederſchlages. Verdünnte Salpeterſäure erhöht demnach die Löslichkeit des Chlorſilbers nicht. Auch dieſer Umſtand iſt für uns von Wichtigkeit.

In ſtarker Salpeterſäure iſt das Chlorſilber, wenn auch nur in geringem Grade, löslich. Verſetzt man $\frac{1}{20}$ Milligr. Silber mit 50 CC. Salpeterſäure von 1,2 ſpec. Gewicht und einer dem erſteren äquivalenten Menge Kochſalz (ſiehe den Tropfapparat im zweiten Abſchnitt), ſo verſchwindet der zeitweilig gebildete Niederſchlag von Chlorſilber.

Digitized by Google

In dieſer Salpeterſäure kann ſowohl ſalpeterſaures Silberoxyd als auch Kochſalz Spuren von Niederſchlägen hervorbringen.

Man kann annehmen, daß das Chlorſilber in Waſſer und in verdünnter Salpeterſäure faſt in gleichem Grade unlöslich iſt. $\frac{1}{2000000}$ Silber läßt ſich weder in dem einen noch in dem andern Falle mehr entdecken, während man $\frac{1}{1000000}$ in beiden Fällen nachweiſen kann. Bei der Silberprobe übt daher weder Waſſer noch verdünnte Salpeterſäure einen ſtörenden Einfluß aus. Allein es handelt ſich bei der Silberprobe nicht blos um die bedeutende Schwerlöslichkeit des Chlorſilbers, ſondern es kommt auch dabei noch in Betracht, bis zu welcher Verdünnung man noch einen Niederſchlag unterſcheiden kann. Was dieſen Punkt betrifft, ſo kann man ohne Uebertreibung eine 200000fache Verdünnung als Grenze annehmen.

In Chlorwaſſerſtoffſäure iſt das Chlorſilber mehr oder weniger löslich. Fügt man zu dem in Waſſer befindlichen Niederſchlage, welcher $\frac{1}{1000000}$ Silber in Form von Chlorſilber ſuspendirt enthält, Chlorwaſſerſtoffſäure, ſo verſchwindet die milchige Trübung vollſtändig. Die Löslichkeit des Chlorſilbers in Chlorwaſſerſtoffſäure nimmt bei ſteigender Temperatur zu, ſo daß von ſtarker ſiedender Salzſäure eine hinreichende Menge Chlorſilber aufgenommen wird, um ſich bei langſamer Abkühlung in Octaëdern abzuſcheiden, deren Menge ſich beim Verdampfen noch vermehrt. Nach Pierre (Journ. de pharm. 3°série, T. 12, p. 237) löſt ſich 1 Thl. Chlorſilber in 200 Thln. ſtarker

Digitized by Google

und in 600 Thln. mit ihrem doppelten Gewichte Waſſer verdünnter Chlorwaſſerſtoffſäure.

Es iſt daher befremdend, daß Otto (Ausführl. Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 2, Abtheil. 2, S. 747) zur Beſtimmung des Silbers empfiehlt, das Chlorſilber in der Wärme durch Chlorwaſſerſtoffſäure zu fällen. Er ſpricht ſogar davon, ſehr heiß zu fällen, damit man beim Umſchütteln eine ſo klare Flüſſigkeit erhält, daß man decantiren kann. Auf dieſe Weiſe verliert man ſehr wägbare Mengen von Chlorſilber. Beſſer iſt der Vorſchlag von Roſe (Ausf. Handb. der analyt. Chem. Bd. 2, S. 199), das Ganze nach dem Erwärmen 12 Stunden ſtehen zu laſſen, die Flüſſigkeit alsdann abzugießen, und nun das von der auflöſenden Flüſſigkeit befreite Chlorſilber mit heißem Waſſer auszuwaſchen.

Für die gewöhnlichen Fälle in der analytiſchen Chemie mag es wohl richtig ſein, daß die Löſung des Chlorſilbers in Chlorwaſſerſtoffſäure bei der Verdünnung mit Waſſer erſteres niederfallen läßt; indeſſen iſt doch eine ſehr verdünnte Chlorwaſſerſtoffſäure ſchon im Stande, Chlorſilber im feinvertheilten Zuſtande in merklicher Menge aufzulöſen.

In verdünnter Schwefelſäure löſt ſich das Chlorſilber nicht mehr, als in verdünnter Salpeterſäure. Man kann daher, von dieſem Geſichtspunkte ausgehend, zur Auflöſung des Silbers für die Silberprobe ebenſogut Schwefelſäure wie Salpeterſäure anwenden.

In einer Auflöſung von Weinſteinſäure löſt ſich das Chlorſilber beim Erwärmen merklich auf, ſo daß ſelbſt ein bei gewöhnlicher Temperatur deutlich ſichtbarer Niederſchlag

Digitized by Google

in der Siedehitze ganz verſchwindet, beim Erkalten aber wieder zum Vorſchein kommt.

Das Chlorſilber löſt ſich in allen in Waſſer auflöslichen Chlormetallen. In 1 CC. einer concentrirten wäſſerigen Chlorzinklöſung kann ſich bei gewöhnlicher Temperatur mehr als 1 Milligr. Silber aufgelöſt erhalten, ohne die geringſte Trübung zu veranlaſſen. Beim Verdünnen mit Waſſer tritt zuletzt der Niederſchlag von Chlorſilber hervor.

Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorcalcium, Chlorſtrontium und Chlorbaryum löſen ſämmtlich etwas Chlorſilber auf. Die Löslichkeit des letzteren iſt in höherer Temperatur noch bedeutender. Beim Erkalten ſcheiden ſich Doppelverbindungen von Chlorſilber und einem der genannten Chlormetalle in Würfeln aus *).

Auch Chlormagneſium, Chlorammonium und Queckſilberchlorid löſen etwas Chlorſilber auf; das letztere am wenigſten.

Die erwähnten Doppelchlorüre können aber nicht bei

*) Wegen der Löslichkeit des Chlorſilbers in Kochſalz oder anderen Chlorverbindungen der Alkalimetalle empfiehlt Roſe (Analyt. Chem. Bd. II, S. 198), wenn ihre Gegenwart überhaupt oder ein gewiſſer Ueberſchuß derſelben nicht zu vermeiden iſt, die von dem Chlorſilber getrennte Löſung faſt bis zur Trockene zu verdampfen und darauf mit Salpeterſäure zu übergießen, wodurch das Chloralkalimetall in ſalpeterſaures Salz verwandelt wird. Durch Erwärmen befördert man alsdann die Abſcheidung der geringen Menge Chlorſilbers. Dieſes Verfahren führt allerdings einigermaßen zum Ziele; allein eine vollſtändige Abſcheidung des Chlorſilbers wird damit nicht erreicht. Zwar iſt das letztere in dem gebildeten Salpeterſäureſalz weniger löslich, als in einem Ueberſchuſſe, z. B. von Chlornatrium; allein die große Menge des möglicherweiſe nunmehr in der Flüſſigkeit vorhandenen ſalpeterſauren Natrons hält wägbare Mengen von Chlorſilber in Löſung.

Digitized by Google

Gegenwart freier Salpeterſäure beſtehen; man hat daher bei der Silberprobe die Bildung der Doppelverbindung von Chlorſilber-Chlornatrium nicht zu befürchten.

Das Chlorſilber löſt ſich ferner in den ſalpeterſauren Salzen von Natron, Kali, Kalk, Magneſia und Ammoniumoxyd. Zwar iſt bei gewöhnlicher Temperatur die Auflöslichkeit nicht bedeutend, ſie nimmt aber beim Erwärmen in ſolchem Grade zu, daß in höherer Temperatur vollkommen klare Löſungen beim Erkalten durch ausgeſchiedenes Chlorſilber ſehr ſtark getrübt werden.

Die Löslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Natron wird uns grade zur Erklärung einer auf die Silberprobe ſehr einflußreichen Erſcheinung dienen.

Aetzkali und Aetznatron, ſowie die kohlenſauren Salze beider zerſetzen das Chlorſilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Beim Kochen aber ſcheidet ſich, unter Bildung von Chlorkalium oder Chlornatrium, ein brauner Niederſchlag von Silberoxyd ab.

Vorzügliche Löſungsmittel des Chlorſilbers ſind: Ammoniakflüſſigkeit, Cyankalium und unterſchwefligſaures Kali oder Natron. Mit den beiden letzteren bildet das Chlorſilber bekannte Doppelverbindungen.

Die ammoniakaliſche Löſung des Chlorſilbers ſcheidet beim freiwilligen Verdunſten an der Luft octaëdriſche Kryſtalle von Chlorſilber aus; durch gelindes Erwärmen erhält man glänzende Blättchen; beim Kochen der Löſung aber entſteht Knallſilber. — Aus der Auflöſung des Chlorſilbers in Ammoniak ſchlagen Säuren das Chlorſilber nieder.

Salpeterſaures Queckſilberoxyd löſt Chlorſilber in be-

Digitized by Google

trächtlicher Menge auf; die ſalpeterſauren Salze der meiſten andern Metalle zeigen dieſes Verhalten nicht. Wenigſtens wirken ſie in keiner Weiſe ſtörend auf die Silberprobe.

Drittes Kapitel.

Der neutrale Punkt und der wechſelſeitige Niederſchlag.

Bei der Behandlung des nun Folgenden gehe ich von der Vorausſetzung aus, daß der Leſer bereits mit der Silberprobe bekannt iſt, oder wenigſtens von dem zweiten Abſchnitte, welcher die Methode behandelt, Einſicht genommen hat.

Es drängt ſich uns zunächſt die Frage auf, bis zu welcher Menge man nach dem Zuſatze der normalen Kochſalzlöſung die Zehntelkochſalzlöſung hinzuzufügen habe. Geſetzt, man habe 1002 Milligr. reines Silber in Salpeterſäure aufgelöſt, und die normale Kochſalzlöſung ſchlage z. B. auf einmal 1000 Milligr. Silber nieder, ſo ſind alſo noch 2 Milligr. Silber in Löſung, welche durch die Zehntelkochſalzlöſung gefällt werden müſſen. Nehmen wir ferner an, daß die dazu erforderliche Zehntelkochſalzlöſung, deren 20 Tropfen 1 CC. entſprechen, tropfenweiſe und unter wiederholtem Umſchütteln zugeſetzt werden müſſen, ſo fragt es ſich alſo: wo muß man mit dem Zuſatze aufhören?

Ich ſetze hierbei voraus, daß man von der Zehntelkochſalzlöſung immer nur einen Tropfen nach dem andern mit möglichſter Vorſicht zu der vollkommen klaren Flüſſigkeit ſetzt, und jedesmal ſo lange umſchüttelt, bis die über

Digitized by Google

dem Niederschlage stehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist; daß man ferner beobachtet, wie der neuentstandene Niederschlag immer geringer wird, so daß man endlich zu der Ueberzeugung kommen muß, daß der folgende Tropfen keinen Niederschlag mehr erzeugen würde. Alsdann hat man die äußerste Grenze der chemischen Genauigkeit erreicht. Es ist nicht zuviel Kochsalzlösung zugesetzt worden; die 100 CC. der Normallösung haben 1000 Milligr. reines Silber niedergeschlagen und setzt man 1 CC. der Zehntellösung gleich 20 Tropfen,*) so hat jeder Tropfen $^1/_{20}$ Milligr. Silber niedergeschlagen. Es fragt sich nun, ob wir, nach Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln, und nachdem 40 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung erforderlich gewesen waren, zu dem Schlusse berechtigt sind, die Menge des in der Lösung enthaltenen Silbers habe 1002 Milligr. betragen?

Diese Frage erfordert eine um so genauere Untersuchung, als sie meines Wissens bis jetzt noch in keiner zur Oeffentlichkeit gelangten Abhandlung ausführlicher erörtert worden ist. Sie ist eine allgemein chemische und nicht eine speciell technische, etwa nur auf das Probiren des Silbers bezügliche Frage, und hat daher ebensowohl ein rein wissenschaftliches, als auch praktisches Interesse. Es braucht nicht besonders darauf hingewiesen zu werden, daß mit ihrer Beantwortung das Probiren des Silbers und die Genauigkeit der dabei erzielten Resultate im genausten Zusammenhange steht; ebenso wenig, als es eines besonderen Beweises

*) Ueber den Tropfapparat, womit man dies mit Genauigkeit erreichen kann, siehe den Abschnitt: Die Methode.

Digitized by Google

bedarf, daß alles darin auf das Fällen des Silbers Bezügliche auf die Fällung von Körpern im Allgemeinen seine Gültigkeit hat. Und da die Titrirmethode in der neuern Zeit mit Recht mehr und mehr in Aufnahme kommt, und da auch diese Methode es mit „Fällungen" zu thun hat, so glaubte ich, auch vom allgemein chemischen Gesichtspunkte aus, mich länger hierbei aufhalten zu müssen. Ich werde mich indessen vorzugsweise auf dasjenige beschränken, was sich zunächst auf das Silber bezieht, bin aber dabei der Meinung, daß man diesem, bei richtiger Auffassung, auch eine allgemeinere Bedeutung zuerkennen wird.

Bringt man in die durch Schütteln hell gewordene Flüssigkeit, worin sich der Niederschlag völlig klar abgesetzt, und welcher man 1002 Thle. Kochsalzlösung zugefügt hatte, sodaß sie von der Zehntelkochsalzlösung keinen Tropfen zu viel und keinen zu wenig enthält, nun tropfenweise etwas Zehntelsilberlösung, so beobachtet man trotzdem die Entstehung eines Niederschlages. Nachdem man die Flüssigkeit umgeschüttelt und den Niederschlag sich klar hat absetzen lassen, bewirken einige Tropfen der Zehntelsilberlösung aufs Neue eine Fällung. Der Niederschlag wird nach wiederholtem Zusatze einiger Tropfen geringer und wenn man endlich bei einer Temperatur von 15—17° C. ungefähr 20 Tropfen der Zehntelsilberlösung hinzugefügt hat, so entsteht keine Fällung mehr.

Ich setze voraus, daß man bei dem Zusatze des letzten Tropfens der Silberlösung noch eine Spur eines Niederschlags bemerkt, aber durch Erfahrung die Ueberzeugung

Digitized by Google

gewonnen hat, daß ein weiterer Tropfen keine Spur eines Niederſchlages mehr erzeugt haben würde.

Wir wollen zunächſt bei dieſer wichtigen Thatſache verweilen und ſie zu erklären ſuchen, um alsdann die Frage zu beantworten, was aus dieſer Thatſache für die Anwendung auf die Silberprobe folgt, d. h. wie man nun die grade zur Ausfällung des urſprünglich angewendeten Silbers erforderliche Kochſalzmenge zu beſtimmen habe.

Aus dem zuvor Erwähnten haben wir erſehen, daß in der Flüſſigkeit, aus welcher das Silber genau bis zur äußerſten Grenze eines erkennbaren Niederſchlages durch Kochſalz gefällt worden war, nunmehr durch Silberlöſung ein Niederſchlag hervorgebracht wurde. Die Menge des verbrauchten Silbers betrug in unſerem Falle bei 15 — 17° C. ungefähr 1 Milligr., ſo daß es hiernach ſcheint, als habe man anfänglich 0,54141 Milligr. Kochſalz zuviel zugeſetzt. Und dennoch war kein Tropfen der Zehntelkochſalzlöſung mehr zugeſetzt worden, als nöthig war, um jedesmal noch einen Niederſchlag hervorzurufen.

Die nunmehr bis zur äußerſten ſichtbaren Grenze eines Niederſchlages mit Zehntelſilberlöſung verſetzte Flüſſigkeit kann aufs Neue durch Zuſatz von Zehntelkochſalzlöſung einen Niederſchlag liefern.

Setzt man dieſe tropfenweiſe hinzu und ſchüttelt jedes Mal um, ſo bedarf man wiederum etwa 20 Tropfen derſelben, bei einer Temperatur von 15 — 17° C., um die äußerſte Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages zu erreichen.

Giebt man nun wieder tropfenweiſe Zehntelſilberlöſung hinzu, ſo wiederholt ſich dieſe Erſcheinung von Neuem.

Digitized by Google

Man kann diesen Versuch so lange wiederholen, als das Chlorsilber seine weiße Farbe behält, und wird, bei gleichbleibender Temperatur der Probeflasche, bis zur Erreichung der Grenzen eines wahrnehmbaren Niederschlages stets dieselben Mengen, das eine Mal von Silber-, das andere Mal von Kochsalzlösung, von gleicher Stärke verbrauchen.

Ich muß hierbei die Bemerkung machen, daß der durch Silberlösung erzeugte Niederschlag etwas langsamer entsteht, als die durch Kochsalzlösung bewirkte Fällung.

Es wird nicht überflüssig sein, auf dieses Verhalten noch etwas näher einzugehen. Zuvor muß ich jedoch erwähnen, daß in allen nachfolgenden Versuchen, wenn nicht das Gegentheil bemerkt ist, zur Bereitung der normalen und Zehntelkochsalzlösung chemisch reines Kochsalz verwendet, und die Normallösung absichtlich stets etwas zu schwach genommen wurde, um die jetzt sowie später zu besprechenden Erscheinungen zu beobachten und zu studiren. Wenn ich daher sage, daß 1 Grm. Silber abgewogen wird, so geschieht es blos deshalb, um die Menge anzudeuten, womit gearbeitet wurde; denn in den meisten Fällen bediente ich mich einer Kochsalzlösung, wovon bei 15° C. 1003 Thle. erforderlich waren zur Ausfällung von 1000 Thln. reinen Silbers.

Ohne die Tropfapparate, welche so eingerichtet sind, daß von jeder Zehntellösung, sowohl des Silbers als des Kochsalzes, genau 20 Tropfen auf 1 CC. gehen, wäre die folgende Untersuchung gar nicht ausführbar gewesen.

Die Zehntelkochsalzlösung und die Zehntelsilberlösung

Digitized by Google

waren einander vollkommen äquivalent; ein Tropfen der einen hatte ſtets denſelben Werth, wie ein Tropfen der andern. Auch dieſes iſt eine Hauptbedingung zur richtigen Beobachtung in den nachſtehenden Verſuchen.

Es wurde reines Silber abgewogen in Mengen von

1. 1000 Milligr.
2. 1002 „
3. 1004 „ ,

jede Portion in 5 CC. Salpeterſäure von 1,20 ſpec. Gewicht aufgelöſt und hierauf zuerſt mit der Normalkochſalzlöſung, alsdann mit der Zehntellöſung bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederſchlages verſetzt. Nunmehr ſetzte man von der Zehntelſilberlöſung bis zur Grenze eines deutlichen Niederſchlages je zwei und zwei Tropfen hinzu, hierauf wiederum Salzlöſung und dann wieder Silberlöſung, jedesmal bis zu der mehrfach erwähnten Grenze.

	Zehntelſilberlöſung.		Zehntelkochſalzlöſung.
A. 1	20	B. 1	20
2	20	2	20
3	20	3	20
C. 1	23	D. 1	20
2	23	2	20
3	21	3	20
E. 1	22	F. 1	22
2	22	2	22
3	20	3	22 *)

*) Daß bei dieſer Verſuchsreihe einige Mal eine größere Anzahl von Tropfen erforderlich war, muß dem Erwärmen der Flaſchen durch die Hand während des Umſchüttelns zugeſchrieben werden.

Digitized by Google

Das durchschnittliche Ergebniß dieser Versuche ist, daß man von gleich starken Zehntellösungen von Silber und Kochsalz bei diesem abwechselnden Zusatze gleich große Mengen nöthig hat, um die äußerste Grenze der Fällbarkeit in jedem Falle zu erreichen, und daß nach Beendigung der Fällung nun durch die vorhergehende Zehntellösung abermals ein Niederschlag erzeugt wird. Im Durchschnitt gebraucht man von beiden Zehntellösungen 21 Tropfen oder 1,05 CC.; das wäre also an Silber 1,05 Milligrm.

Dieser Versuch ergab bei mehrmaliger Wiederholung mit reinem Silber stets dasselbe Resultat, so daß wir, unter Voraussetzung der obigen Bedingungen, als feststehend annehmen dürfen, daß in derselben Flüssigkeit, welche genau die erforderliche Menge Kochsalz zu enthalten scheint, doch 1 Milligrm. Silber noch die zu seiner Fällung nöthige Quantität Kochsalz vorfindet; während umgekehrt in einer Lösung, welche dem Anscheine nach grade genug Silber enthält, noch 0,54 Milligr. Kochsalz die zur Ausfällung nöthige Menge Silber finden.

Worauf beruht dies? Die Lösung enthält salpetersaures Natron und freie Salpetersäure und außerdem unseres Wissens Nichts mehr, als Chlorsilber in unlöslichem Zustande.

Insofern wir die Unlöslichkeit des Chlorsilbers auf Wasser beziehen (S. 24), kann daher in dem erwähnten Falle eine wässerige Lösung von Chlorsilber nicht im Spiele sein.

Wie wir gesehen haben, ist das Chlorsilber in Kochsalz löslich; allein bei gewöhnlicher Temperatur ist dies sehr unbedeutend, indem 1000 Thle. Kochsalz in concentrirter

Digitized by Google

wässeriger Lösung bei 15° C. nur 2 Thle. Chlorsilber aufzulösen im Stande sind. Wenn daher auch, nach Zusatz der Zehntelkochsalzlösung, eine ganz geringe Menge freies Kochsalz vorhanden wäre, so bedarf es doch immerhin 500 Thle. desselben, um 1 Thl. Chlorsilber aufzulösen. Ueberdies würde dann aber auch, wenn Kochsalz wirklich das Lösungsmittel des Chlorsilbers wäre, nach Beendigung des Versuches kein Niederschlag mehr durch Kochsalz entstehen können, wie dies doch in der That der Fall ist. Man müßte vielmehr im Gegentheil beobachten, daß ein vorhandener Niederschlag ganz oder theilweise aufgelöst würde.

Es ist allerdings richtig, daß bei einem Ueberschusse von Kochsalz eine Auflösung stattfindet; allein um dies wahrnehmen zu können, ist ein sehr bedeutender Ueberschuß von Kochsalz erforderlich, was indessen bei der in Rede stehenden Lösung keineswegs der Fall ist. Ein Tropfen Zehntelsilberlösung wurde mit 10 CC. reinem Wasser verdünnt und hierauf 1 Tropfen Zehntelkochsalzlösung hinzu gegeben. Der gebildete Niederschlag war merklich stärker, als wenn ein mit 10 CC. reinen Wassers verdünnter Tropfen der Zehntelsilberlösung durch 20 Tropfen normaler Kochsalzlösung gefällt wurde. 20 Tropfen der normalen Kochsalzlösung enthalten 5 Milligrm. Kochsalz, während 1 Tropfen Zehntelsilberlösung nur 0,05 Milligrm. Silber enthält. Hier beobachtet man allerdings schon eine partielle Auflösung, allein das Kochsalz ist auch in beträchtlichem Ueberschusse vorhanden, nämlich auf 5 Thle. Silber oder 6,7 Thle. Chlorsilber 500 Thle. Kochsalz, oder auf 1 Thl. Chlorsilber 75 Thle. Kochsalz.

Digitized by Google

Die Auflöslichkeit des Chlorſilbers in Kochſalz kann daher an der erwähnten Erſcheinung bei der Silberprobe keinen Antheil haben.

In verdünnter Salpeterſäure ſcheint das Chlorſilber ebenſo unlöslich zu ſein wie in Waſſer (S. 24).

Es bleibt uns daher nur noch die Auflöslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Natron übrig. Sie iſt wirklich die Urſache des immer wieder entſtehenden Niederſchlages.

Ich werde ſogleich und zwar in verſchiedener Rückſicht dieſe Löslichkeit zur Anſchauung bringen, nachdem ich zuvor folgenden einfachen Verſuch mitgetheilt habe.

In 10 CC. einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Natron von unbekannter Stärke, welche mit etwas Salpeterſäure verſetzt war, entſtand nach Zuſatz von 5 Tropfen Zehntelkochſalz- und 5 Tropfen Zehntelſilberlöſung ein Niederſchlag, welcher beim Erhitzen vollſtändig aufgelöſt, beim Erkalten aber wieder ausgeſchieden wurde. Hierdurch iſt erwieſen, daß ſich Chlorſilber in ſalpeterſaurem Natron und etwas freier Salpeterſäure bei höherer Temperatur auflöſt. Es iſt aber auch außerdem in dieſem Gemiſche ſchon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder minder löslich *).

Um zunächſt zu unterſuchen, ob die erwähnte Erſcheinung des wechſelſeitigen Niederſchlages bei der Silberprobe etwa der Bildung irgend eines Doppelſalzes zuzuſchreiben iſt,

*) Ich will noch hinzufügen, daß wenn man die zuletzt erwähnte Flüſſigkeit mit 15 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung verſetzte und erwärmte, der Niederſchlag wieder völlig verſchwand, nach dem Erkalten aber wieder zum Vorſchein kam. Eine Löſung von ſalpeterſaurem Natron mit etwas Kochſalz wirkt alſo beim Erwärmen löſend auf Chlorſilber ein.

Digitized by Google

oder ob man es mit einer bloßen Auflösung zu thun hat, wurde folgender Versuch bei einer Temperatur von 15 — 17° C. angestellt.

Drei Grm. reines Silber wurden in 15 CC. Salpetersäure gelöst, mit 300 CC. normaler Kochsalzlösung gefällt und alsdann mit Zehntelkochsalzlösung genau bis zur äußersten Grenze eines sichtbaren Niederschlages versetzt.

Hierauf setzte man wieder tropfenweise Zehntelsilberlösung bis zur äußersten Grenze einer deutlichen Fällung hinzu, darauf wieder Kochsalz- und dann noch einmal Silberlösung, jedesmal bis zu der bewußten Grenze. Hierzu waren erforderlich in Tropfen:

Silberlösung 60
Kochsalzlösung 60
Silberlösung . . . . . 60.

Wir haben also bei diesem Versuche mit 3 Grm. Silber genau die dreifache Menge der beiden Zehntellösungen nöthig, als in dem S. 34 erwähnten Versuche, um die Grenze des wechselseitigen Niederschlages zu erreichen. Dort war man von 1 Grm., hier von 3 Grm. Silber ausgegangen. In beiden Fällen ist ein reichlicher Ueberschuß von unlöslichem Chlorsilber in der Flüssigkeit enthalten. Die in Rede stehende Erscheinung steht daher in Zusammenhang mit der Menge der vorhandenen Flüssigkeit. Diese besteht aber aus Wasser mit salpetersaurem Natron und etwas Salpetersäure, und beträgt im einen Falle 100 CC., im andern aber 300 CC.

Wir sind daher, zur Erklärung des zweimaligen wechsel-

Digitized by Google

seitigen Niederschlages, hinlänglich zu der Annahme berechtigt, daß hier eine Auflösung in dem Sinne von Berthollet stattfindet.

Ich muß hierbei noch einen andern wichtigen Umstand zur Sprache bringen. Nachdem die Lösung von 1 Grm. Silber mittelst Kochsalzlösung, bei einer Temperatur von 15 — 17 ° C., bis zur äußersten erreichbaren Grenze ausgefällt ist, kann man wieder 20 Tropfen Zehntelsilberlösung bis zur Erreichung der äußersten Grenze eines sichtbaren Niederschlages, hierauf wieder 20 Tropfen Zehntelkochsalzlösung u. s. w. hinzufügen. Welcher Zustand wird aber wohl eintreten, wenn man, nach Erreichung jener Grenze mit Zehntelsilberlösung, nur 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung zusetzt? Und in Beziehung auf den Fall, wo 3 Grm. Silber zu dem Versuche genommen wurden: welcher Zustand wird eintreten, wenn man, nachdem mit Kochsalzlösung die äußerste Grenze erreicht ist, nun nicht 60, sondern nur 30 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzusetzt?

Gay-Lussac hat diesen Fall in seiner: Instruction p. 19 zwar erwähnt, aber mit wenigen Worten abgethan: »Il est à remarquer que, lorsque la dissolution normale est parfaitement au titre, elle louchit très légèrement, soit avec le nitrate d'argent, soit avec le sel marin.«

Versetzt man nun wirklich, wie wir soeben den Fall angenommen haben, jene Lösung von 1 Grm. Silber, nachdem mit Kochsalzlösung die äußerste Grenze der Fällbarkeit erreicht ist, bei 15 — 17 ° C. mit 10 Tropfen Zehntelsilberlösung, schüttelt um und gießt die klare Flüssigkeit von dem vollständig abgesetzten Niederschlage in zwei Reagensgläser,

Digitized by Google

ſo erhält man in der einen Hälfte mit ſalpeterſaurem Silberoxyd, in der andern mit Kochſalz einen Niederſchlag, welcher, wenn man genau gearbeitet hat, in beiden Fällen von ganz gleicher Stärke ſein muß.

Die Löſung der 3 Grm. Silber verſetzte ich, bei 15 — 17° C., mit 30 Tropfen Zehntelſilberlöſung, und goß nach dem Umſchütteln und Abſetzen des Niederſchlages die klare Flüſſigkeit in zwei Reagensgläſer. Nachdem ich das eine mit 5 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung und das andere mit 5 Tropfen Zehntelſilberlöſung verſetzt hatte, entſtand in beiden ein vollkommen gleicher Niederſchlag.

Um daher einen Ueberblick über die ganze Erſcheinung zu gewinnen, müſſen wir von dieſem neutralen Punkte ausgehen, ohne uns indeſſen weiter darum zu kümmern, ob es auch wirklich der neutrale Punkt im eigentlich chemiſchen Sinne iſt.

In der Flüſſigkeit, wenn ſie ſich in dem letztgenannten Zuſtande befindet, d. h. wenn der neutrale Punkt in derſelben erreicht iſt, bringen ſowohl Silber- als Kochſalzlöſung gleich ſtarke Niederſchläge hervor (bei der Silberlöſung entſteht er etwas langſamer; man täuſche ſich daher nicht*). — Man kann daher keinen Augenblick darüber

*) Es iſt bemerkenswerth, daß der durch Silberlöſung in einer Kochſalzlöſung erzeugte Niederſchlag ſtets einen Stich ins Graue hat, während der durch Kochſalz in einer Silberlöſung bewirkte Niederſchlag eine rein weiße Farbe beſitzt. Dies erſtreckt ſich auch auf das abwechſelnde Hervorrufen eines Niederſchlages in unſerm erwähnten Beiſpiele. Der Niederſchlag beſitzt in beiden Fällen eine andere phyſikaliſche Beſchaffenheit (wenn er nämlich aus ſo verdünnten Löſungen, wie hier, entſtanden iſt), als der

Digitized by Google

in Zweifel ſein, daß die Löſung, welche dieſes Verhalten zeigt, ſalpeterſaures Silberoxyd und Kochſalz gleichzeitig nebeneinander enthält. Enthielte jene Flüſſigkeit, in welcher der neutrale Punkt hergeſtellt iſt, alſo im erſten Beiſpiele nach Zuſatz von 10, im andern von 30 Tropfen Zehntelſilberlöſung, kein Silber aufgelöſt, ſo würde auch Kochſalz keinen Niederſchlag in derſelben erzeugen können, und ebenſo könnte Silberlöſung keinen Niederſchlag darin hervorrufen, ohne daß Kochſalz zugegen wäre. Wir müſſen deshalb annehmen, daß in jener klaren Flüſſigkeit, in welcher der neutrale Punkt hergeſtellt iſt, ſalpeterſaures Silberoxyd und Kochſalz ſich zuſammen, in Form einer eigenthümlichen Verbindung, in Löſung befinden. Die Verwandtſchaftskräfte, wodurch dieſe Verbindung zuſammengehalten wird, ſind jedoch ſo ſchwach, daß aus der einen Hälfte derſelben klaren Flüſſigkeit durch Kochſalzlöſung das Silber und aus der andern Hälfte durch Silberlöſung das Chlor des Kochſalzes niedergeſchlagen wird. Die Sache muß ſich auf folgende Weiſe verhalten:

---

gewöhnliche Chlorſilberniederſchlag. Es iſt nicht allein die größere Vertheilung deſſelben in einer verdünnten Löſung, wodurch das verſchiedene Ausſehen bedingt wird; denn, wenn man die Grenzen eines ſichtbaren Niederſchlages erreicht hat, ſo hat er ſtets ein anderes und charakteriſtiſches Anſehen, ſelbſt dann, wenn man jene Grenze mittelſt Normallöſung mit großer Vorſicht aufſucht.

Digitized by Google

	I. Die eine Hälfte der Flüssigkeit, worin der neutrale Punkt hergestellt ist,	II. Die andere Hälfte der Flüssigkeit, worin der neutrale Punkt hergestellt ist,
enthält	$AgO.\ NO_5$ Na Cl $NaO.\ NO_5$	$AgO.\ NO_5$ Na Cl $NaO.\ NO_5$
und erhält einen Zusatz von .	Na Cl	$AgO.\ NO_5$
und liefert unlösliches	Ag Cl	Ag Cl
und enthält in Auflösung . .	Na Cl $NaO.\ NO_5$	$AgO.\ NO_5$ $NaO.\ NO_5$.

Wir dürfen nur bei den einfachsten chemischen Processen stehen bleiben, um den hier stattfindenden Vorgang mit Leichtigkeit zu erklären. Nur das gleichzeitige Vorhandensein von salpetersaurem Silberoxyd und Chlornatrium bedarf einer genaueren Besprechung.

Noch eine Bemerkung in Bezug auf das zuletzt Erwähnte. Nehmen wir den Versuch mit 3 Grm. Silber, und setzen voraus, daß wir die ganze Flüssigkeit, nach Zusatz von 30 Tropfen Zehntelsilberlösung, Umschütteln und Absetzenlassen des Niederschlages, in zwei Reagensgläser hell abgegossen haben, in jedes die Hälfte; so fragt es sich jetzt, wie viel Zehntelkochsalzlösung und wie viel Zehntelsilberlösung man in jedes Glas bringen muß, um die Grenze der Fällbarkeit zu erreichen.

Durch das Experiment läßt sich diese Frage nur schwierig beantworten; fassen wir jedoch alles bereits Mitgetheilte zusammen, so ergiebt sich ohne Schwierigkeit folgende Antwort: Um die äußerste Grenze der Fällbarkeit zu erreichen,

Digitized by Google

wird man in der einen Hälfte der Flüssigkeit, von der Lösung des 1 Grm. Silber herrührend, 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, in der andern Hälfte 5 Tropfen Zehntelsilberlösung nöthig haben; während in dem Falle, wo 3 Grm. Silber in Arbeit genommen wurden, die eine Hälfte der Flüssigkeit 15 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und die andere 15 Tropfen Zehntelsilberlösung verlangen wird.

Um jedoch die Grenzen des wechselseitigen Niederschlages zu erreichen, waren bei 1 Grm. Silber 20 Tropfen nöthig gewesen. Davon ist die Hälfte durch 10 Tropfen in den Zustand der Neutralität übergeführt worden. Waren die letzten 20 Tropfen Kochsalz, so sind diese 10 Tropfen Silber. Und vertheilt man die ganze Masse der Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, so können begreiflicherweise in der einen Hälfte nur 5 Tropfen Kochsalzlösung, in der andern nur 5 Tropfen Silberlösung Material zur Fällung finden.

Bei Anwendung von 3 Grm. Silber waren zu Anfang 60 Tropfen erforderlich, welche zur Hälfte durch 30 Tropfen des Fällungsmittels neutralisirt wurden. Vertheilt man nun die Flüssigkeit in zwei gleiche Theile, so können daher nur 15 Tropfen Zehntelkochsalzlösung in dem einen Glase und 15 Tropfen Zehntelsilberlösung in dem andern Material zur Fällung finden.

Es scheint mir zur Verdeutlichung nicht überflüssig, dieses durch folgendes Schema darzustellen:

Digitized by Google

	1 Grm. Silber, erfordern, nachdem sie durch Kochsalz bis zur äußersten Grenze eines Niederschlages gebracht sind, bei 15 — 17° C., in CC. der Zehntellösungen:	3 Grm. Silber,
Um nun wieder mittelst Silberlösung die äußerste Grenze eines Niederschlages zu erreichen, salpeters. Silberoxyd . .	1 CC.	3 CC.
Zur Erreichung des neutralen Punktes werden verlangt an Kochsalz	0,5 CC.	1,5 CC.
Vertheilt man hierauf die ganze Flüssigkeit in gleichen Theilen in zwei Probeflaschen, so können in jedem Probeglas zur Fällung zugesetzt werden, an Kochsalz oder an salpetersaurem Silberoxyd	0,25 CC.	0,75 CC.

Ich komme nunmehr auf den sogenannten wechselseitigen Niederschlag zurück. Wenn die Vorstellung richtig ist, die wir uns von dem Zustande der Flüssigkeit zur Zeit der Erreichung des neutralen Punktes gebildet haben, d. i. also der Punkt, wobei sowohl die Zehntelsilberlösung, als auch die Zehntelkochsalzlösung einen gleich starken Niederschlag erzeugen, dann werden wir uns auch recht gut vorstellen können, wie es möglich ist, daß, wenn wir z. B. bei der durch Silberlösung erreichten äußersten Grenze anfangen, grade die zur Erreichung einer äußersten Fällungsgrenze erforderliche Kochsalzmenge zuzusetzen, man jedes

Digitized by Google

Mal zuerst Silber- und darauf Kochsalzlösung, stets bis zur Grenze eines Niederschlages zusetzen, und daß man hiermit bis ins Unendliche fortfahren kann, so lange sich wenigstens das Chlorsilber nicht gefärbt hat.

Damit man sich diesen Vorgang recht deutlich denken kann, fange ich bei dem Punkte an, wo man durch Zusatz der Zehntelkochsalzlösung die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht hat. — Die Flüssigkeit enthält in diesem Augenblicke, wie aus dem Schema I, S. 42 ersichtlich ist:

Na Cl
NaO. NO_5.

Wenn dem also ist, so muß Zehntelkochsalzlösung einen Niederschlag von Chlorsilber hervorbringen. Ich gehe von dem Beispiele aus, worin wir 3 Grm. Silber und eine Temperatur von 15—17° C. angewendet haben, und nehme an, daß wir jetzt tropfenweise Silberlösung zusetzen bis zu 30 Tropfen. Alsdann ist der bei A. angedeutete Fall erreicht. Ueberschreiten wir dagegen mit der Zehntelsilberlösung den neutralen Punkt, was bei dem Zusatze von 31 bis zu 60 Tropfen geschieht, dann findet der in B. ausgedrückte Vorgang statt.

A. Von 1—30 Tropfen Silberlösung:

Die Flüssigkeit enthält	Na Cl NaO. NO_5
zugesetzt wird	AgO. NO_5
dadurch entsteht ein Niederschlag von	Ag Cl
in Lösung bleibt	AgO. NO_5 Na Cl NaO. NO_5

Digitized by Google

Dies iſt der neutrale Punkt.

B. Von 31 — 60 Tropfen ſalpeterſ. Silberoxyd.

Die Löſung enthält	AgO. NO_5 Na Cl NaO. NO_5
zugeſetzt wird	AgO. NO_5
es entſteht ein Niederſchlag von	Ag Cl
in Löſung bleibt	AgO. NO_5 NaO. NO_5

Zwiſchen A und B liegt der neutrale Punkt in der Mitte, wobei ſowohl ſalpeterſaures Silberoxyd wie Kochſalz einen gleich ſtarken Niederſchlag geben.

Ich will jetzt nur noch, theilweiſe auch zur Erſparung von Worten, die, wenn man ſie allzu freigebig gebraucht, nur dazu beitragen, die Vorſtellung von einer Sache, wie die vorliegende, unklar zu machen, ein Schema geben für den Fall, wenn man nun weiter mit 60 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung (bei 3 Grm. Silber und 15 — 17 ° C.) die äußerſte Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages aufſucht.

C. Von 1 — 30 Tropfen Kochſalzlöſung.

Die Flüſſigkeit enthält	AgO. NO_5 NaO. NO_5
zugeſetzt wird	Na Cl
es entſteht ein Niederſchlag von	Ag Cl
in Löſung bleibt	AgO. NO_5 Na Cl NaO. NO_5

Der neutrale Punkt.

Digitized by Google

D. Von 31 — 60 Tropfen Kochsalzlösung.

Die Flüssigkeit enthält	AgO. NO_5 Na Cl NaO. NO_5
zugesetzt wird	Na Cl
es entsteht ein Niederschlag von	Ag Cl
in Lösung bleibt.	Na Cl NaO. NO_5

Ich hoffe hierdurch den ganzen Vorgang der Entstehung des wechselseitigen Niederschlages durch Thatsachen mit hinreichender Deutlichkeit dargestellt zu haben.

Zur Erklärung der Thatsache, daß man den wechselseitigen Niederschlag beliebig oft erzeugen kann, diene Folgendes:

Nachdem man genau die äußerste Grenze des Niederschlages erreicht hat, enthält die Flüssigkeit nach Anwendung

	von Kochsalz	von Silber
aufgelöst.	Na Cl	AgO. NO_5
	NaO. NO_5	NaO. NO_5,

und man erkennt daher leicht, daß im ersten Falle Silber, da es Kochsalz in der Lösung vorfindet, einen Niederschlag erzeugen muß, während im andern Falle Kochsalz, da es Silber in der Flüssigkeit vorfindet, eine Fällung hervorbringen muß.

Aus dem Mitgetheilten erhellt zur Genüge, daß, wenn man beim Probiren des Silbers so lange Kochsalz zu der Lösung setzt, bis die äußerste Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages erreicht ist, man mehr Kochsalz hinzugiebt, als das Silber dem Aequivalente nach verlangt.

Digitized by Google

Wenn sich die Sache nicht also verhielte, so wäre unsere ganze Vorstellung falsch. Allein die von mir gegebene Erklärung ist keineswegs eine Hypothese, sondern der einfache Ausdruck der Resultate meiner Untersuchung.

Bei den zwei mitgetheilten Versuchen mit 1 und mit 3 Grm. Silber, bei 15 — 17° C., betrug die Menge der zur Erzeugung des wechselseitigen Niederschlages bis zu der bekannten Grenze erforderlichen Zehntellösungen 20 und 60 Tropfen. 20 Tropfen sind gleich 1 CC. und entsprechen für 1 Grm. Silber einer Menge von 1 Milligrm. Silber oder der damit äquivalenten Menge von 0,54 Milligr. Kochsalz. Bei Anwendung von 3 Grm. Silber haben die 60 Tropfen den Werth von 3 Milligrm. Silber oder 1,62 Milligrm. Kochsalz.

Mit diesen Mengen von

1 Milligr. Silber oder 0,54 Milligr. Kochsalz	3 Milligr. Silber oder 1,62 Milligr. Kochsalz

sind äquivalent 1,33 Milligr. Ag Cl 3,99 Milligr. Ag Cl.

Dies ist allerdings eine Menge, die, vom Standpunkte der Praxis aus betrachtet, nicht ohne Erheblichkeit ist, und uns in theoretischer Beziehung einen Maaßstab zur Beurtheilung dessen abgiebt, was hierbei der Fällung entzogen wird.

Wir wollen uns nun einer genaueren Betrachtung der Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron zuwenden. Daß das Chlorsilber sich in der That darin löst, haben wir S. 36 gesehen; wenigstens hatten wir dort Gelegenheit, diese Auflöslichkeit bei höherer Temperatur zu beobachten.

Digitized by Google

Wenn zur Zeit des neutralen Punktes, sowie darunter und darüber wirklich die Verbindung

$$\begin{matrix} AgO.\ NO_5 \\ Na\ Cl \end{matrix}$$

in Lösung ist, wie wir anzunehmen genöthigt sind (S. 45), dann ist das ganze Verhalten erklärt, sobald der Beweis für die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron geliefert ist; denn es wird Niemand die Molekulargruppirungen

$$\begin{matrix} NaO.\ NO_5 \\ Ag\ Cl \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} AgO.\ NO_5 \\ Na\ Cl \end{matrix}$$

in der Praxis von einander zu unterscheiden im Stande sein.

Sehen wir vorerst zu, wie groß diese Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron sein muß, um uns alsdann über die Erscheinung selbst genauere Rechenschaft zu geben.

1 Milligr. Silber liefert 1,33 Milligr. Chlorsilber. Die in den verbrauchten 100 CC. normaler Kochsalzlösung enthaltenen 0,541 Grm. Kochsalz geben eine Lösung von 0,787 Grm. salpetersaurem Natron in 100 CC. Wasser. 787 Milligr. salpetersaures Natron lösen daher, unter den genannten Umständen, 1,33 Milligr. Chlorsilber auf oder, mit andern Worten, 1 Thl. Chlorsilber löst sich in 592 Thln. salpetersaurem Natron.

Wenn das Chlorsilber bei 15—17° C. in diesem Grade in salpetersaurem Natron löslich ist, so haben wir die Ursache der ganzen Erscheinung also auf eine Auflösung im Sinne Berthollet's zurückgeführt.

Digitized by Google

Von dieser Auflöslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron überzeugen wir uns leicht durch folgende Versuche, welche uns zu gleicher Zeit auch eine genauere Einsicht in das Wesen der in Rede stehenden Erscheinung in Beziehung auf die praktische Anwendung gestatten.

I. Ein Grm. reines Silber wurde in 5 CC. Salpetersäure aufgelöst, mit 100 CC. der normalen und hierauf mit einigen Tropfen der Zehntelkochsalzlösung genau bis zur Erreichung der äußersten Grenze der Fällung versetzt. Die Temperatur betrug 17—18° C. Es waren alsdann 22 Tropfen Zehntelsilberlösung und 22 Tropfen Zehntelkochsalzlösung erforderlich, um einander jedesmal bis zur äußersten Grenze einer wahrnehmbaren Fällung niederzuschlagen.

II. Derselbe Versuch wurde gleichzeitig mit 1 Grm. reinem Silber angestellt, und die Flüssigkeit, nach Auflösung des Silbers, mit 2 Grm. krystallisirtem salpetersaurem Natron versetzt. Die äußerste Grenze der Fällung wurde durch 100 CC. normaler und einige Tropfen Zehntelkochsalzlösung erreicht. Als ich nun zuerst Zehntelsilberlösung und hierauf Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages und alsdann nochmals Silber- und dann wieder Kochsalzlösung hinzufügte, indem ich immer nur zwei Tropfen auf einmal abfließen ließ, erhielt ich folgende Resultate:

	Silber		Kochsalz
A.	38	B.	38
C.	38	D.	38.

Digitized by Google

Anſtatt daß alſo bei dem Verſuche I in dieſem Falle 1,1 CC. oder 22 Tropfen verbraucht wurden, waren hier 1,9 CC. der Silber- und Kochſalzlöſungen erforderlich zur Erreichung der äußerſten Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages.

Von dem in 100 CC. der Normallöſung enthaltenen Kochſalze werden durch die Salpeterſäure des ſalpeterſauren Silberoxydes ſtets 0,787 Grm. ſalpeterſaures Natron gebildet. Dies iſt alſo die Menge des bei jeder gewöhnlichen Probe vorhandenen ſalpeterſauren Natrons.

Bei dem Verſuche II waren noch 2 Grm. ſalpeterſaures Natron hinzugeſetzt worden, was mit den 0,787 Grm. zuſammen 2,787 Grm. ausmacht.

Sind wir demnach zu der Annahme einer Auflöſung von Chlorſilber in ſalpeterſaurem Natron genöthigt, ſo wiſſen wir (aus S. 49), daß bei einer gewöhnlichen Probe 1 Thl. Chlorſilber ſich in 592 Thln. ſalpeterſaurem Natron bei Gegenwart von 100 CC. Waſſer auflöſt. In dem Verſuche II löſen 2,787 Grm. ſalpeterſaures Natron 1,9 M. Silber = 2,527 Milligr. Chlorſilber auf. Es kommen alſo hier auf einen Thl. Chlorſilber zur Löſung deſſelben 1103 Thle. ſalpeterſaures Natron, bei Gegenwart von 100 CC. Waſſer.

Es blieb uns nun noch zu unterſuchen übrig, welchen Einfluß das Waſſer allein auf die Löslichkeit des Chlorſilbers ausübt. Zu dieſem Zwecke wurden zu gleicher Zeit zwei Verſuche mit 1 Grm. chemiſch reinem Silber ganz auf dieſelbe Weiſe angeſtellt, nur mit dem Unterſchiede, daß der einen Probe 100 CC. deſtillirtes Waſſer zugeſetzt wurden.

Digitized by Google

Dieſe letztere Probe verlangte zur Erreichung der äußerſten der Fällung 5 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung mehr als die andere.

Hieraus erſehen wir nun, daß reines Waſſer, welches zur Verdünnung des ſalpeterſauren Natrons dient, die Löslichkeit des Chlorſilbers erhöht.

Der Verſuch wurde bei 16,5 ° C. ausgeführt.

Als ich jetzt mit einer Zehntelſilberlöſung genau bis zur erwähnten Grenze zurücktitrirte, waren bei der mit 100 CC. Waſſer verſetzten Probe 29 Tropfen erforderlich, während die andere Probe nur 20 Tropfen verlangte.

Der Unterſchied beträgt alſo 9 Tropfen oder 0,45 M. Silber, d. i. 0,6 Milligr. Chlorſilber, welche bei Anwendung der 100 CC. Waſſer mehr aufgelöſt wurden *).

Hieraus geht, in Verbindung mit S. 49, Folgendes hervor:

1. daß das ſalpeterſaure Natron in der That die Veranlaſſung des durch Silber- und Kochſalzlöſung entſtehenden wechſelſeitigen Niederſchlages iſt;

2. daß die Menge des in Löſung gehenden Chlorſilbers zunimmt in dem Maaße, als die Flüſſigkeit reicher an ſalpeterſaurem Natron iſt;

3. daß aber auch die Menge des gleichzeitig vorhandenen Waſſers, und nicht blos die Menge des ſalpeterſauren Natrons, hierbei ihren Einfluß geltend macht.

---

*) Wir finden hier einen Unterſchied von ½ Tropfen zwiſchen 5 und 9: entweder müßte man ſtatt 5 4½, oder ſtatt 9 10 erhalten haben. Aus dem Früheren geht hervor, daß das Eine genau das Doppelte des Andern ſein muß.

Digitized by Google

Im Vorhergehenden habe ich stets den Ausdruck „Auflösung des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron“ gebraucht, allein ich werde kaum nöthig haben, zu erinnern, daß wir grade hieran ein Beispiel dafür haben, was Bertholle t näher angedeutet hat. Was wir bei der Silberprobe im Kleinen sehen, findet in größerem Maaßstabe statt, wenn man z. B. schwefelsaures Kali mit einer Lösung von Chlorcalcium vermischt (S. 16). In diesem Falle entsteht Chlorkalium und schwefelsaurer Kalk; allein die Menge des niedergeschlagenen Gypses ist viel geringer, als die des in der Wirklichkeit gebildeten.

Gebrauchen wir nun der Einfachheit halber das Wort Auflösung, so haben wir S. 16 angegeben, was darunter zu verstehen sei.

Ich stelle hier die Mengen von Chlorsilber, im Verhältnisse zu der Menge des auflösenden Salzes, sowie des Wassers, wie sie sich aus den angeführten Versuchen ergeben haben, noch einmal übersichtlich zusammen. Sämmtliche Angaben beziehen sich auf die Temperatur von 15—17° C.

Chlorsilber in Milligr. löslich	in salpeters. Natron in Grammen,	und Wasser in CC.
1,33	0,787	100
1,93	0,787	200
3,99	2,361	300
2,53	2,787	100.

Die erste Spalte enthält die Mengen von Chlorsilber, welche aus Lösungen von der Zusammensetzung, wie sie in der zweiten und dritten Spalte ausgedrückt ist, entweder durch Kochsalz- oder Silberlösung niedergeschlagen werden

Digitized by Google

können. Da die beiden letzteren Lösungen einander vollkommen äquivalent sind, so sind sie es auch in gleicher Weise mit dem in der ersten Spalte enthaltenen Chlorsilber.

Die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron, sowie Alles, was damit in Zusammenhang steht, hört auf, richtig zu sein, sobald das Silber durch das Licht eine Veränderung erfahren hat. Zunächst ist alsdann etwas Chlor frei geworden, sodaß man nun eine größere Menge Silber nöthig hat, als die zuletzt zugesetzte Kochsalzmenge verlangt; außerdem ist aber auch das violett gewordene Chlorsilber in viel geringerem Grade löslich als das rein weiße. Bei dem Versuche mit 1 Grm. reinem Silber beobachtete ich, nachdem die Flüssigkeit durch Kochsalzlösung grade auf den neutralen Punkt gebracht war, daß, als sich das Chlorsilber nach Verlauf von 24 Stunden vollständig violett gefärbt hatte, zuerst 0,575 Milligr. Silber erforderlich waren, um das freigewordene Chlor zu binden und daß ferner von den Zehntelsilber- und Kochsalzlösungen, zur Erreichung der Grenzen eines sichtbaren Niederschlages, nicht, wie bisher, 20 Tropfen oder 1 CC., sondern nur 13 Tropfen oder 0,65 CC. bei 17° C. verbraucht wurden. — Ich zweifle keinen Augenblick daran, daß das möglichst vollständig durch das Licht zersetzte Chlorsilber in salpetersaurem Natron unlöslich ist.

Dieses bisher besprochene höchst bemerkenswerthe Verhalten des Chlorsilbers verdient aber noch nach andern Richtungen hin eine sorgfältige Prüfung.

Digitized by Google

In den meisten Fällen übt die Temperatur einen bedeutenden Einfluß auf die Löslichkeit der Körper in Flüssigkeiten aus. Sehr häufig wird dieselbe bei steigender Temperatur erhöht. — In welcher Weise äußert sich nun der Einfluß der Temperatur der in der Probeflasche enthaltenen Flüssigkeit auf die Menge des durch das salpetersaure Natron in derselben in Lösung gehaltenen Chlorsilbers?

Die Beantwortung dieser Frage bietet wiederum ein hohes Interesse, sowohl für das Probiren des Silbers selbst, als auch für die wissenschaftliche Untersuchung.

Der folgende Versuch wurde mit 1 Grm. reinem Silber bei einer Temperatur von 18° C. angefangen, und die Lösung mit 100 CC. normaler und hierauf mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines Niederschlages, hierauf bei derselben Temperatur mit Zehntelsilberlösung und endlich noch einmal mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Erreichung des Grenzpunktes versetzt.

Hierauf wurde die Temperatur der Flasche auf ungefähr 30° C. erhöht und der Inhalt bei dieser Temperatur mit Silberlösung bis zur Erreichung der äußersten Grenze eines Niederschlages versetzt. Alsdann steigerte ich die Temperatur auf 45 — 55° C. und unterhielt dieselbe eine Zeit lang oder stellte sie nach dem Umschütteln wieder her, ehe ich einen abermaligen Zusatz von Silber- oder Kochsalzlösung folgen ließ. Endlich ließ ich das Ganze bis auf etwa 25° C. erkalten.

Die Resultate sind wichtig genug, um sie hier vollständig mitzutheilen. Die Zehntellösungen wurden zu je 2 und 2 Tropfen zugesetzt und jedesmal genau bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages.

Digitized by Google

Bei 18° C.	Silberlöſung	22	Tropfen.	
„ 18° C.	Kochſalzlöſung	22	„	
„ 30° C. ungefähr,	Silber „	35	„	
bei 45°—55° C.	Kochſalz „	60	„	
„ 45°—55° C.	Silber „	60	„	
„ 45°—55° C.	Kochſalz „	60	„	*)
bei 25° C. ungefähr,	Silber „	47	„	
„ 25° C.	Kochſalz „	29	„	

Die Grenze eines wahrnehmbaren Niederſchlages iſt hierbei nicht ein einziges Mal überſchritten worden; allein der Einfluß der ſteigenden und fallenden Temperatur hat eine gewiſſe, aber unvermeidliche Anomalie hervorgerufen.

Faſſen wir zunächſt die ganze Menge des verbrauchten Silbers, ſowie des Kochſalzes zuſammen, ſo ergeben ſich

Silber	Kochſalz
164 Tropfen oder 8,2 CC.	171 Tropfen oder 8,6 CC.

Die Uebereinſtimmung iſt vollkommen hinreichend und wir haben keineswegs ungenau gearbeitet. Der Verſuch ergab am Schluſſe faſt daſſelbe Reſultat, wie am Anfange. Hätte man denſelben bis zur Abkühlung auf 18° C. fortgeſetzt, ſo würde man die erforderliche Quantität Zehntellöſung auf 22 Tropfen, alſo genau auf die zu Anfang bei 18° C. erforderliche Menge herabſinken geſehen haben; da ich jedoch eine Färbung des Chlorſilbers befürchtete, ſo unterließ ich die weitere Fortſetzung.

*) Bei dieſer Temperatur wurde der bei Zuſatz der erſten 40 Tropfen entſtandene Niederſchlag jedesmal in der Flüſſigkeit wieder aufgelöſt; man muß daher genau beobachten, um den Niederſchlag deutlich zu erkennen.

Digitized by Google

Das wichtigste Ergebniß besteht darin, daß bei einer Temperatur von 45—55° C. ungefähr dreimal so viel Chlorsilber in 0,787 Grm. salpetersaurem Natron und 100 CC. Wasser aufgelöst ist, als bei 18° C.

Beträgt die Menge des bei 15—17° C. auf diese Weise in Lösung bleibenden Silbers, wenn man bei der gewöhnlichen Probe mit 1 Grm. reinem Silber und 100 CC. Normallösung arbeitet, wie wir früher gesehen haben, 1 M., so beträgt dieselbe bei 45—55° C., unter sonst gleichen Umständen, 3 Milligrm., oder dreimal so Viel.

Wenn eine höhere Temperatur im Stande ist, die Menge des in Lösung gehenden Chlorsilbers zu vergrößern, und somit die Grenzen der Fällbarkeit durch Kochsalz oder Silber weiter auseinander zu rücken, so bewirkt eine niedrigere Temperatur grade das Gegentheil.

1 Grm. reines Silber wurde in 5 CC. Salpetersäure gelöst und mit 100 CC. normaler Kochsalzlösung bei 15 bis 17° C. niedergeschlagen, das Ganze hierauf auf 5° C. abgekühlt, mit Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages versetzt, alsdann wieder genau auf 5° C. abgekühlt und nun nach einander mit Silber- und Kochsalzlösung der wechselseitige Niederschlag bis zur bekannten Grenze hervorgerufen. Nach dem jedesmaligen Umschütteln wurde erst wieder Alles auf 5° C. abgekühlt. Die hierbei erzielten Resultate sind folgende:

Silber.	Kochsalz.
A 13 Tropfen	B 13 Tropfen
C 13 „	D 13 „

Digitized by Google

Man hatte also bei 5° C., um den wechselseitigen Niederschlag jedesmal bis zur äußersten Grenze zu führen, nur 13 Tropfen der Silber- und Kochsalzlösungen nöthig; 13 Tropfen = 0,65 Milligr. Silber oder der damit äquivalenten Kochsalzmenge.

Wir erhalten demnach folgende Reihe: In 0,787 Grm. salpetersaurem Natron und 100 CC. Wasser lösen sich

	Chlorsilber oder Silber in Milligrammen:	
bei 5° C.	0,86	0,65
„ 15—17° C.	1,33	1,00
„ 45—55° C.	3,99	3,00.

Es blieb nun noch übrig, den Einfluß von freier und überschüssiger Salpetersäure, sowie von salpetersaurem Kupferoxyd auf die Entstehung des wechselseitigen Niederschlages zu untersuchen. — Freie Salpetersäure hat man bei der gewöhnlichen Probe mit reinem Silber stets; salpetersaures Kupferoxyd findet sich bei den gewöhnlichen Proben der aus Silber und Kupfer bestehenden Legirungen. — Mit der Menge und Stärke der Salpetersäure nimmt man es in der Regel bei der Silberprobe nicht sehr genau, und die Menge des in Legirungen enthaltenen Kupfers ist sehr schwankend, weshalb man es auch bei der Silberprobe mit sehr wechselnden Mengen von salpetersaurem Kupferoxyd zu thun hat. Ueben diese beiden Faktoren irgend einen Einfluß aus, so müssen wir ihn kennen lernen.

Zu dem Ende wurden folgende Versuche angestellt:

a. 1 Grm. reines Silber wurde in 5 CC. Salpetersäure gelöst.

Digitized by Google

b. 1 Grm. reines Silber wurde in 10 CC. Salpeterſäure gelöſt.

c. 1 Grm. reines Silber und 1 Grm. Kupfer wurden in 7,5 CC. Salpeterſäure gelöſt.

Die Auflöſungen wurden mit 100 CC. normaler und darauf mit Zehntelkochſalzlöſung bei einer Temperatur von 16,5 ° C. bis zur äußerſten Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages verſetzt.

Ich habe für die drei genannten Löſungen die Menge des Silbers beſtimmt, welche nöthig iſt, um nunmehr durch Zehntelſilberlöſung die äußerſte Grenze eines wahrnehmbaren Niederſchlages zu erreichen. Es waren dazu bei 16,5° C. erforderlich:

für a 20 Tropfen
„ b 22 „
„ c 20 „

Dieſe Reſultate ſtimmen ſo vollkommen mit den bereits früher (S. 34) auch mit chemiſch reinem Silber erhaltenen überein, daß wir vollkommen zu der Annahme berechtigt ſind, daß bei derſelben Temperatur der Probeflaſchen die Gegenwart einer großen Menge von Salpeterſäure oder Kupfer durchaus keinen Einfluß auf die Entſtehung des wechſelſeitigen Niederſchlages ausübe. Es ſchien mir überflüſſig, den Verſuch mit Kochſalz und wieder zurück mit Silber noch weiter fortzuſetzen; denn was man einmal ſorgfältig beobachtet hat, bleibt unter denſelben Umſtänden ſtets conſtant. S. 24 ſahen wir, daß ſich Chlorſilber mehr oder weniger in ſtarker und verdünnter Salpeterſäure auf-

Digitized by Google

löſt. Daſſelbe findet auch bei einer Löſung von ſalpeterſaurem Kupferoxyde ſtatt, allein in zu geringem Grade, um bei der Silberprobe bemerkbar zu ſein.

Aus den im Verlaufe der Betrachtungen dieſes wichtigen Kapitels gewonnenen Reſultaten ergeben ſich nunmehr dieſe Schlußfolgerungen:

Die Silberprobirmethode auf naſſem Wege ſchließt, ſelbſt bei Unterſuchung von chemiſch reinem Silber, Fehlerquellen in ſich ein, welche in Zuſammenhang ſtehen: 1) mit der Menge des vorhandenen ſalpeterſauren Natrons; 2) mit der Menge des angewandten Waſſers; 3) mit der Temperatur.

Für die praktiſche Anwendung dieſer Methode verdient vor Allem grade der letzte Punkt eine ſehr ſorgfältige Berückſichtigung; die Menge des Waſſers mag auch bei der Silberprobe um 2 oder 3 CC. differiren, ohne daß man deshalb einen merklichen Unterſchied wahrnehmen wird. Was aber die Menge des ſalpeterſauren Natrons betrifft, ſo kann dieſe verſchieden ſein, inſofern man bei Legirungen nicht immer ausgeht von — nicht 1000 Milligrm. der Legirung, ſondern von — 1000 Milligr. in der zu probirenden Legirung enthaltenem Silber, um in jedem Falle 0,787 Grm. ſalpeterſaures Natron in der Löſung zu haben. Man habe z. B. eine Legirung von $^{775}/_{1000}$ zu probiren. Alsdann wäge man ab $775 : 1000 = 1000 : x$; $x = 1{,}2903$, worin 1000 Thle. Silber enthalten ſind; 1000 Thle. Silber liefern aber ſtets die conſtante Menge von ſalpeterſaurem Natron.

Vielleicht wendet man mir ein, daß das Letztere deshalb

Digitized by Google

der Fall sei, weil man stets dieselbe Pipette gebraucht, gefüllt mit 100 CC. Normallösung; allein ich erwidere hierauf, es muß deshalb stets so sein, nicht weil man dieselbe Pipette gebraucht, sondern weil jede andere Menge von salpetersaurem Natron in der Lösung andere Resultate liefert, in dem Falle wenigstens, wenn man mit Kochsalz bis zur Grenze eines Niederschlages fällt.

Glücklicherweise sind es der Stoffe nur wenige, die bei der Silberprobe zugegen sind und, wie das salpetersaure Natron, einen störenden Einfluß äußern. — In Betreff dieses Punktes will ich noch folgende Versuche hier mittheilen.

Bei einer später zu erwähnenden Silberprobe, wobei neben 1 Grm. reinem Silber noch 0,5 Grm. schwefelsaures Manganoxydul, 0,4 Grm. Cadmium, 0,1 Grm. Eisen und 0,5 Grm. Zink in der salpetersauren Lösung enthalten waren, wurde nach beendigter Probe, bei 16° C., mit Silberlösung bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zurücktitrirt.

Dasselbe geschah bei einer Probe mit 1 Grm. Silber und 0,6 Grm. schwefelsaurem Nickeloxydul, sowie bei einer andern mit 1 Grm. Silber und 0,1 Grm. oxalsaurem Kobaltoxydul.

Die Nitrate dieser sämmtlichen Metalle übten keinen merklichen Einfluß auf die Menge des Silbers aus, welche, nachdem man mit Kochsalzlösung die äußerste Grenze des Niederschlages erreicht hatte, erforderlich war, um wieder mit Silberlösung bis zu jener Grenze zurückzutitriren. Ich erhielt folgende Resultate:

Digitized by Google

Reines Silber . .	20	Tropfen
dito	20	„
Mangan, Eisen, Cadmium, Zink	20	„
Nickel.	20	„
Kobalt	20	„

Bei diesen sämmtlichen Nitraten ist auch nicht der geringste Einfluß auf die Löslichkeit des Chlorsilbers zu bemerken. Wenn ich auch keineswegs in Abrede stellen will, daß sie irgend einen Einfluß äußern, so liegt derselbe doch jedenfalls außerhalb der Grenzen der bei der Silberprobe möglichen Wahrnehmung.

Anders verhält es sich mit den salpetersauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden, wovon weiter unten, in dem Kapitel über die Aequivalentgewichte des Silbers und des Kochsalzes, die Rede sein wird.

Viertes Kapitel.

Nähere Untersuchung über das Verhalten des Chlorsilbers gegen Wasser und Säuren.

Wir haben noch einige auf das Verhalten des Chlorsilbers bezügliche eigenthümliche Erscheinungen näher zu betrachten, die uns zum Theil bei der gewöhnlichen Silberprobe, zum Theil unter andern Umständen entgegentreten, und zur Erklärung derselben förderlich sein können.

1) Möchte ich näher besprechen, daß die Menge des salpetersauren Natrons bei der gewöhnlichen Silber-

Digitized by Google

probe ein Hauptfaktor ist, und daß man es daher nicht mit einer bloßen Auflösung von Chlorsilber in Wasser zu thun hat.

Ich will hierbei an das S. 24 bereits Gesagte erinnern, daß, wenn man in 100 CC. Wasser (= 100,000 Milligrm.) 1 Tropfen Silberlösung (= $^1/_{20}$ Milligr. Silber) bringt, und dazu noch 1 Tropfen Kochsalzlösung setzt, sodaß die darin enthaltene Menge Kochsalz dem zugesetzten Silber grade äquivalent ist, man keinen Niederschlag beobachtet. Ein Zweimillion-Theil Silber läßt sich also im Wasser nicht mehr nachweisen, selbst dann nicht, wenn das Wasser Salpetersäure enthält.

Daß indessen das Chlorsilber in zwei Million-Theilen Wasser wohl suspendirt, nicht aber aufgelöst ist, daß das Chlorsilber nur in Folge der außerordentlich feinen Vertheilung der Wahrnehmung durch das Auge entzogen wird, scheint mir folgender Versuch zu bestätigen. Giebt man nämlich zu 100,000 Milligr. Wasser 2 Tropfen der obenerwähnten Silberlösung, welche zusammen $^1/_{10}$ Milligrm. Silber enthalten, und fügt alsdann 2 Tropfen Kochsalzlösung hinzu, die zusammen eine dem Silber äquivalente Menge ausmachen, so beobachtet man die Entstehung einer milchigen Trübung. Ein Million-Theil Silber läßt sich demnach, in Form von Chlorsilber, im Wasser als Niederschlag erkennen; selbst noch in dem Falle, wenn eine geringe Menge freier Salpetersäure zugegen ist. — Wenn daher Chlorsilber in Wasser löslich ist, so erfordert 1 Thl. Silber, in Form von Chlorsilber, mehr als eine Million Thle. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, um gelöst zu werden.

Digitized by Google

Wir wollen jetzt an dieser Stelle, ganz unabhängig von den bereits früher darüber mitgetheilten Versuchen, zusehen, ob das Wasser, oder vielmehr das darin aufgelöste salpetersaure Natron, bei der gewöhnlichen Silberprobe die Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages bedingt.

Die Sache läßt sich auf einfache Weise darthun.

a. In eine Probirflasche mit 100 CC. Wasser von 22° C. wurden 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und 10 Tropfen Zehntelsilberlösung gebracht. Die Tropfen hatten die S. 33 angegebene Stärke; ein Tropfen Silberlösung enthielt demnach $\frac{1}{20}$ Milligr. Silber, und 1 Tropfen Kochsalzlösung eine genau damit äquivalente Menge Kochsalz. 100,000 Thle. Wasser enthielten die einem halben Milligrm. Silber entsprechende Menge Chlorsilber, sodaß auf 1 Thl. Silber 200,000 Thle. Wasser kommen.

b. In eine Probirflasche mit 100 CC. Wasser von 22° C. wurden 0,787 Grm. salpetersaures Natron (d. i. die bei der gewöhnlichen Silberprobe mit 1 Grm. Silber durch Zusatz von Kochsalz gebildete Menge), darauf 10 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung und zuletzt 10 Tropfen Zehntelsilberlösung gebracht.

In diesem Falle war daher auch 1 Thl. Silber als Chlorsilber in 200,000 Thln. Wasser vertheilt; außerdem aber enthielt die Lösung noch so viel salpetersaures Natron, als bei einer gewöhnlichen Silberprobe mit 1 Grm. reinem Silber.

Die in beiden Fällen erhaltenen trüben Flüssigkeiten wurden, unter Lichtabschluß, in den Probirflaschen in Wasser von 75° C. gebracht, worauf man vollständig wasser-

Digitized by Google

helle Löſungen erhielt. Als hierauf die Temperatur wieder auf 22° C. geſunken war, blieb *b* vollkommen klar, während man in *a* eine ſtarke Trübung beobachtete *).

Aus dieſen einfachen Verſuchen folgt:

α. Daß ſich in höherer Temperatur 0,665 Milligr. Chlorſilber in 100 CC. Waſſer und 0,787 Grm. ſalpeterſaurem Natron auflöſen, und daß ſich eine gleiche Menge Chlorſilber in 100 CC. heißem Waſſer und der geringen Menge ſalpeterſaurem Natron auflöſt, welche 10 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung und einer gleichen Quantität Zehntelſilberlöſung entſpricht.

Die Menge des Silbers beträgt 0,5 Milligrm., die des ſalpeterſauren Natrons 0,3935 Milligrm. und die des gebildeten Chlorſilbers 0,665 Milligrm. Demnach löſen ſich 0,665 Milligrm. Chlorſilber in 0,3935 Milligrm. ſalpeterſaurem Natron bei einer Temperatur von ungefähr 70 bis 75° C. und bei Gegenwart von 100 CC. Waſſer.

β. Daß das Chlorſilber, nachdem ſich die Flüſſigkeit bis zu 22° C. abgekühlt hat, in 100 CC. einer Flüſſigkeit gelöſt bleibt, welche einen Ueberſchuß an ſalpeterſaurem Natron, nämlich auf 0,00665 Grm. Chlorſilber 0,787 Grm. jenes Salzes enthält; daß ſich dagegen bei einer Temperatur von 22° C. das Chlorſilber in Form eines Nieder-

*) Der in *a* erhaltene graue, kryſtalliniſche Niederſchlag iſt, wie S. 56 hinlänglich erörtert wurde, Chlorſilber. Man halte ihn für nichts Anderes, als Chlorſilber; man müßte dann etwa den unmittelbar nach Zuſatz von Kochſalz in der Silberlöſung entſtehenden amorphen, weißen, flockigen Niederſchlag nicht dafür halten wollen, der ſchon in ſehr geringer Menge ein viel größeres Volumen ausmacht, als das graue, kryſtalliniſche Chlorſilber.

Digitized by Google

schlages ausscheidet, wenn die betreffende Flüssigkeit auf 100 CC. Wasser und 0,00665 Grm. Chlorsilber nur 0,003935 Grm. salpetersaures Natron enthält.

Fassen wir dieses mit dem bereits oben Mitgetheilten zusammen, so stellen sich nunmehr folgende Resultate heraus:

In Form von Chlorsilber ist

a. 1 Thl. Silber in 2,000,000 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht mehr unterscheidbar.

b. 1 Thl. Silber in 1,000,000 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur deutlich sichtbar, und befindet sich demnach nicht darin aufgelöst.

c. 1 Thl. Silber in 200,000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 0,79 Thln. salpetersaurem Natron sehr deutlich zu erkennen, bei 75° C. dagegen in dieser Flüssigkeit gelöst, nach dem Erkalten aber wieder sehr deutlich sichtbar.

d. 1 Thl. Silber in 200,000 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur und 1574 Thln. salpetersaurem Natron sehr deutlich zu erkennen, bei 75° C. aufgelöst und bleibt nach dem Erkalten vollständig in Lösung.

Bei der gewöhnlichen Silberprobe ist es also keineswegs das Wasser allein, wodurch das Chlorsilber in Lösung gehalten wird, ebenso wenig wie das Wasser, in Verbindung mit derjenigen Quantität salpetersaurem Natron, welche mit der zur Zeit des neutralen Punktes in Lösung befindlichen Menge Chlorsilber im Aequivalentverhältnisse steht: sondern das im Uebermaaße vorhandene salpetersaure Natron trägt sehr Viel dazu bei, daß bei der gewöhn-

Digitized by Google

lichen Silberprobe so viel Chlorsilber in Lösung bleibt, als man in Wirklichkeit gelöst findet.

Durch diese Thatsachen tritt die Erscheinung in gewisser Beziehung aus der Reihe der chemischen heraus und in die der physikalischen Erscheinungen ein. Allein man würde sich sehr von der Wahrheit entfernen, wollte man dieselbe deshalb der Löslichkeit des Chlorsilbers in reinem Wasser zuschreiben.

2) Daß die Erscheinung nicht einer einfachen Auflösung in Wasser zugeschrieben werden darf, läßt sich auf mancherlei Art zeigen.

a. Setzt man in eine Flasche mit 100 CC. Wasser 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und ebensoviel Zehntelsilberlösung, und bewahrt das Ganze unter Abschluß des Lichtes auf, so bleibt die Flüssigkeit, selbst nach Verlauf von 24 Stunden bei einer Temperatur von 22° C., ebenso trüb wie sie bald nach der Vermischung war.

Hier haben wir wieder ½ Milligr. Silber auf 100,000 Milligrm. Wasser und zugleich noch 0,3935 Milligrm. salpetersaures Natron.

b. Giebt man zu 100 CC. Wasser 10 Tropfen Zehntellösung von Kochsalz und ebensoviel von Silber, fügt dazu noch 0,787 Grm. salpetersaures Natron, und bewahrt das Ganze unter denselben Bedingungen auf, als bei *a*, so ist die Trübung nach 24 Stunden viel geringer, als bei *a*.

Bei dieser zweiten Probe ist ebenfalls ½ Milligrm. Silber in 100,000 Milligrm. Wasser enthalten, allein außerdem befinden sich darin 787 Milligrm. salpetersaures Natron, also 200 Mal mehr, als in der Probe *a*.

Digitized by Google

Durch dieſe einfachen Verſuche iſt ſomit aufs Neue der Beweis geliefert, daß die Menge des bei einer gewöhnlichen Silberprobe vorhandenen ſalpeterſauren Natrons in ſehr hohem Grade zu der Erſcheinung des wechſelſeitigen Niederſchlages beiträgt, oder mit andern Worten, daß das ſalpeterſaure Natron Chlorſilber aufzulöſen vermag.

Ferner lehren uns dieſe Verſuche, daß die kleine Menge ſalpeterſäuren Natrons, welche ſich in 100 CC. Waſſer aus 10 Tropfen der Zehntellöſungen durch Wechſelzerſetzung bildet (0,003935 Grm.), nicht im Stande iſt, eine äquivalente Menge Chlorſilber in Auflöſung zu bringen.

Ich will damit keineswegs in Abrede ſtellen, daß dieſe kleine Menge des ſalpeterſauren Natrons auch eine kleine Menge Chlorſilber auflöſt. Wie Viel man auch von einem Körper zur Auflöſung einer deutlich erkennbaren Menge eines andern Stoffes nöthig haben mag, ſo kann doch auch ſelbſt eine geringe Menge des Erſteren nicht ganz ohne Wirkung ſein. Wahrnehmbar kann freilich in dieſem Falle der aufgelöſte Körper nicht ſein.

3) Daß ſich indeſſen bei der Auflöſung des Chlorſilbers das Waſſer nicht indifferent verhält, liegt in der Natur der Sache begründet. Denn die Löslichkeit eines jeden in einer wäſſerigen Flüſſigkeit mehr oder weniger löslichen Körpers muß in gradem Verhältniſſe zu der ſteigenden Menge des Waſſers ſtehen.

Bei der gewöhnlichen Silberprobe bei einer Temperatur von 16 — 17 ° C. löſen ſich in den 100 CC. Flüſſigkeit, worin 0,787 Grm. ſalpeterſaures Natron enthalten ſind, 1,33 Milligrm. Chlorſilber auf. Enthält eine ſolche Probe

Digitized by Google

dagegen 100 CC. Wasser *mehr*, so beträgt die Menge des aufgelösten Chlorsilbers 1,93 Milligrm. (S. 50 ff.), also ungefähr ½ Milligrm. mehr.

Hieraus darf man jedoch nicht etwa den Schluß ziehen, daß sich in 100 CC. *reinem Wasser* bei 16 — 17° C. 0,6 Milligrm. Chlorsilber auflösen, weil man es eben hier nicht mit reinem Wasser zu thun hat. — Ueberdies weiß man es ja hinlänglich vom Auswaschen des Chlorsilbers auf dem Filter, daß seine Löslichkeit in Wasser so bedeutend nicht sein kann.

4) In dem vorhergehenden Kapitel habe ich einen Versuch mitgetheilt, der jedenfalls alle Beachtung verdient. Wir sahen daselbst, daß in einer gewöhnlichen Silberprobe, wobei 787 Milligrm. salpetersaures Natron in der Lösung enthalten waren, in dem Maaße, als die Temperatur erhöht wurde, auch die Menge des aufgelösten Chlorsilbers zunahm. So werden z. B. von 100 CC. oder 100,000 Thln. Wasser (S. 58):

	Chlorsilber aufgelöst:	Silber
bei 5° C.	0,86 Milligr.	0,65 Milligr.
„ 15°—17° C	1,33 „	1,0 „
„ 45°—55° C.	3,99 „	3 „

Drücken wir diese Mengen, wodurch der wechselseitige Niederschlag erhalten werden kann, in Tropfen der Zehntelkochsalz- und Silberlösungen aus, deren jeder $^1/_{20}$ Milligr. Silber entspricht, so erhalten wir

bei 5° C.	13 Tropfen
„ 15°—17° C.	20 „
„ 45°—55° C.	60 „

Digitized by Google

Als ich zu der gewöhnlichen Silberprobe bei 17 — 18° C., die bereits 0,787 Grm. salpetersaures Natron enthielt, außerdem noch 2 Grm. des letzteren Salzes setzte, waren zur Hervorbringung des wechselseitigen Niederschlages 38 Tropfen der Zehntellösungen nöthig. Es blieben demnach 2,53 Milligr. Chlorsilber im Ganzen und 1,2 Milligr. mehr gelöst, als vorher ohne Zusatz der 2 Grm. salpetersauren Natrons der Fall gewesen war.

So lautete das bei 17 — 18° C. erhaltene Resultat (S. 50).

Ich stellte nun nachfolgenden Versuch an. Ich führte eine gewöhnliche Silberprobe bei 25° C. mit 1 Grm. Silber aus, und gebrauchte jedesmal bis zur Erreichung der Grenze des wechselseitigen Niederschlages 32 Tropfen der Zehntellösungen, was dadurch seine Bestätigung erhielt, daß ich die Flüssigkeit auf den neutralen Punkt prüfte. Dieses Resultat stimmt vollkommen mit unsern früheren Versuchen (S. 55 u. 56) überein.

Gleichzeitig machte ich noch eine andere gewöhnliche Silberprobe, setzte derselben aber 2 Grm. salpetersaures Natron hinzu. Die Temperatur betrug ebenfalls 25° C.

In diesem Falle waren 38 Tropfen der Zehntellösungen zur Erreichung der Grenzen des wechselseitigen Niederschlages erforderlich. Dieses Resultat wurde durch die Bestimmung des neutralen Punktes bestätigt.

Im Ganzen hatten daher die 2 Grm. salpetersaures Natron in diesem Falle bei 25° C. nur 6 Tropfen der Zehntellösungen mehr verlangt, als die 0,787 Grm. desselben Salzes, unter sonst gleichen Umständen, das heißt:

Digitized by Google

a. bei 25° C. löſen 100,000 Thle. Waſſer, denen etwas freie Salpeterſäure und 0,787 Grm. ſalpeterſaures Natron eingemiſcht ſind, 2,128 Milligr. Chlorſilber;

b. hatte man aber, bei Wiederholung deſſelben Verſuches, unter Beibehaltung der Temperatur von 25° C., abſichtlich noch 2 Grm. ſalpeterſaures Natron hinzugegeben, ſo löſten ſich 2,526 Milligrm., oder $\frac{1}{6}$ Chlorſilber mehr.

Bei einer Temperatur von 15—17° C. ſtellte ſich folgendes Ergebniß heraus:

a. Bei der gewöhnlichen Silberprobe, mit 0,787 ſalpeterſaurem Natron, löſten ſich 1,33 Chlorſilber.

b. Kamen dazu noch 2 Grm. ſalpeterſaures Natron, ſo ſtieg die Menge des gelöſten Chlorſilbers auf 2,53.

Daraus ergeben ſich für uns folgende Schlüſſe: „Daß eine dreifache Menge ſalpeterſauren Natrons nicht in höherem Grade löſend auf das Chlorſilber einwirkt, als dies bei der gewöhnlichen Silberprobe, mit einer einfachen Menge jenes Salzes, durch eine Temperaturerhöhung von 9—10° C. der Fall iſt, und daß ferner, wenn durch Zuſatz einer größeren Menge ſalpeterſauren Natrons die Löslichkeit des Chlorſilbers erhöht worden iſt, dieſes größere Auflöſungsvermögen der Flüſſigkeit bei höheren Temperaturgraden bedeutend vermindert wird, wenn die Menge des Waſſers ſtets dieſelbe bleibt."

Dieſe Erſcheinung bietet durchaus keine Anomalie. Sie findet ihre Erklärung bereits in dem oben erwähnten Verſuche (S. 65), wobei 10 Tropfen Zehntelſilberlöſung und ebenſoviel Zehntelkochſalzlöſung in 100 CC. Waſſer einen Niederſchlag von 0,665 Milligr. Chlorſilber gaben,

Digitized by Google

welcher sich in dieser Menge Wassers, unterstützt durch 0,3935 Milligr. salpetersaures Natron, beim Erwärmen vollständig auflöste, während doch 1 Milliontheil Silber in Form von Chlorsilber bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser unlöslich ist, selbst dann noch, wenn das Wasser eine einem Milliontheile Silber entsprechende Menge von salpetersaurem Natron aufgelöst enthält.

5) Da es überhaupt keinen vollkommen unlöslichen Körper giebt, so kann auch das Chlorsilber kein solcher sein. Allerdings kann man die Frage aufwerfen: Wie verhält sich das Chlorsilber gegen reines Wasser? und welchen Einfluß übt diese Löslichkeit auf die Erscheinung des wechselseitigen Niederschlages bei der Silberprobe aus?

Bekanntlich kann man das im Dunkeln gefällte Chlorsilber mit Wasser auswaschen, ohne daß sich durch Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz die geringste Spur von Silber in dem Filtrate nachweisen läßt.

Diese wohlbekannte Thatsache hat zu dem Ausspruche Veranlassung gegeben, daß das Chlorsilber in Wasser unlöslich sei, während man doch eigentlich nichts Anderes darunter versteht, als daß uns die Mittel fehlen, das während des Auswaschens aufgelöste Chlorsilber zu entdecken.

Die Sache verhält sich anders, sobald man Chlorsilber und Wasser im Dunkeln *mehrere Stunden mit einander in Berührung* läßt. Mag dies nun bei gewöhnlicher Sommertemperatur, z. B. bei 22° C., oder bei einer höheren Temperatur geschehen, so wird doch stets eine wahrnehmbare Menge Chlor in die wässerige Lösung übergehen.

Digitized by Google

Hat nun hier eine Auflöſung von Chlorſilber ſtattgefunden? Folgende Verſuche werden uns darüber aufklären.

a. Chlorſilber von einer gewöhnlichen Silberprobe mit 1 Grm. Silber, die auf den neutralen Punkt gebracht war, wurde, nachdem es von dem Filtrate getrennt worden war, in derſelben Flaſche wiederholt tüchtig mit Waſſer ausgewaſchen und ſo von jeder Spur ſalpeterſauren Natrons befreit. Freies ſalpeterſaures Silberoxyd oder freies Kochſalz konnten ebenſo wenig zugegen ſein. In die Flaſche mit dem Chlorſilber brachte ich alsdann 100 CC. reines Waſſer, ſchüttelte wiederholt um (Alles wurde im Dunkeln vorgenommen) und ließ das Ganze nun 24 Stunden im Dunkeln bei 20 — 22° C. ſtehen. Die klare Flüſſigkeit wurde hierauf in zwei Bechergläſer vertheilt und das eine mit 5 Tropfen Zehntelſilber-, das andere mit 5 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung verſetzt. Die Silberlöſung brachte einen deutlichen Niederſchlag hervor; der Niederſchlag mit Kochſalz aber war ſo gering, daß ich ſeine Exiſtenz nicht mit Sicherheit behaupten darf.

Es wurde hiernach im Verlauf von 24 Stunden im Dunkeln bei 20 — 22° C eine Spur von Chlorſilber in dem Waſſer zerſetzt, und in Folge davon Chlor (in Form von Chlorwaſſerſtoffſäure) in der Flüſſigkeit aufgelöſt (S. 21). Silber konnte in dieſer Flüſſigkeit mit Sicherheit nicht nachgewieſen werden; das Chlor dagegen ganz deutlich.

Dieſer Verſuch liefert daher keineswegs eine Beſtätigung für die Auflöslichkeit des Chlorſilbers in Waſſer; vielmehr zeigt derſelbe, daß eine geringe Menge Chlorſilber zerſetzt,

Digitized by Google

und das Silber abgeschieden worden war, während man das Chlor in der Lösung fand.

b. Dasselbe Chlorsilber, welches in der Flasche zurückgeblieben war, wurde im Dunkeln wiederholt mit Wasser ausgewaschen, darauf mit 100 CC. Wasser versetzt und in der Flasche an einem dunkeln Orte eine halbe Stunde lang auf 75° C. erwärmt. Die klare, in zwei Bechergläser ausgegossene Flüssigkeit trübte sich beim Erkalten. Hierauf wurden in das eine Becherglas 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, in das andere 5 Tropfen Zehntelsilberlösung zu der lauwarmen Flüssigkeit gegeben. Letztere bewirkten einen reichlichen Niederschlag; die Kochsalzlösung brachte zwar einen sichtbaren, aber bedeutend geringeren Niederschlag hervor. Nachdem in beiden Bechergläsern die Temperatur bis auf 22° C. gesunken war, zeigte sich die mit 5 Tropfen Silberlösung versetzte Flüssigkeit um Vieles trüber, als die andere, mit Kochsalzlösung versetzte.

Ich habe diesen Versuch mehrere Male, und stets mit demselben Erfolge, unter Anderm auch mit solchem Chlorsilber wiederholt, welches nicht durch Kochsalz, sondern durch Chlorwasserstoffsäure gefällt, auf den neutralen Punkt gebracht und mit Wasser tüchtig ausgewaschen worden war. — Ob man die warmen, oder die hierauf wieder abgekühlten Flüssigkeiten der Untersuchung unterwirft, so findet man doch in allen Fällen eine das Silber bedeutend überwiegende Menge Chlor in der Flüssigkeit aufgelöst.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß Chlorsilber in fortwährendem Contacte mit reinem Wasser

Digitized by Google

von 20—22° C. und vorzugsweiſe von 75° C. in der That gelöſt wird. Allein es fragt ſich, ob es eine bloße Auflöſung iſt, ähnlich wie die des ſchwefelſauren Natrons in Waſſer? Beſonders bei dem Erwärmen war eine ſehr merkliche Menge Chlor in Form von Chlorwaſſerſtoffſäure frei geworden, es mußte ſich demnach auch eine ſehr wahrnehmbare Menge Chlorſilber zerſetzt haben, weil eben die Zehntelſilberlöſung in der einen Hälfte der Flüſſigkeit einen ſo viel bedeutenderen Niederſchlag als Zehntelkochſalzlöſung in der andern Hälfte hervorbrachte.

Wir müſſen daher annehmen, daß die Temperatur von 75° C. zerſetzend auf das im Dunkeln unter Waſſer befindliche Chlorſilber einwirkt und daſſelbe in metalliſches Silber, welches ungelöſt zurückbleibt und Chlor, welches höchſt wahrſcheinlich, unter Zerſetzung des Waſſers, als Chlorwaſſerſtoffſäure in Löſung bleibt, zerlegt. Letztere befördert nunmehr die an und für ſich unbemerkbare Löslichkeit des Chlorſilbers in Waſſer und iſt die Urſache, daß dieſelbe jetzt bemerkbar und ſogar deutlich erkennbar wird.

Ob ſich Chlorſilber überhaupt in reinem Waſſer löſt, kann daher durch dieſe Verſuche nicht bewieſen werden; da man weder bei einer Temperatur von 22° C. noch von 75° C. im Stande iſt, eine Spur von Silber in dem Waſſer nachzuweiſen. Oder wenn es der Fall iſt, ſo findet man gleichzeitig freie Chlorwaſſerſtoffſäure, von zerſetztem Chlorſilber herrührend, welche nun ihrerſeits in dem Grade löſend auf das Chlorſilber einwirkt, daß man in der That Spuren von Silber in der Flüſſigkeit findet.

Bei allen über dieſen Punkt angeſtellten Verſuchen,

Digitized by Google

wobei ſtets äquivalente Mengen Kochſalz und Silber in der Flüſſigkeit waren, ſodaß dieſelbe weder mit Silber noch mit Kochſalz eine Spur eines vorwaltenden Niederſchlages lieferte, und wobei ich entweder im Dunkeln erwärmte, oder die Probeflaſche bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden im Dunkeln ſtehen ließ, enthielt die Flüſſigkeit eine ſolche Menge Chlor, in Form von Chlorwaſſerſtoffſäure, daß eine Silberlöſung jedesmal in der einen Hälfte einen viel voluminöſeren Niederſchlag hervorrief, als dies bei Zuſatz einer gleichen Menge Kochſalzlöſung in der andern Hälfte der Fall war. So trat dieſer Unterſchied z. B. bei den Verſuchen a und b S. 64 ſehr deutlich hervor.

Demnach beſitzt auch die Wärme, wenngleich in geringerem Grade als das Licht, die Eigenſchaft, Chlorſilber unter Waſſer zu zerſetzen; und während dieſe Zerſetzung bei abſichtlich erhöhter Temperatur raſch erfolgt, findet ſie zwar bei gewöhnlicher ebenſo gut ſtatt, erfordert aber eine viel längere Zeit.

Ob Wärme und Licht das Chlorſilber in gleicher Weiſe zerſetzen, läßt ſich bis jetzt noch ſchwierig entſcheiden. Unter dem Einfluſſe des Lichtes zerlegt ſich das Chlorſilber in Silberchlorür und freies Chlor. Aus dem erſteren läßt ſich durch Behandlung mit Ammoniak wiederum Chlorſilber erhalten und gleichzeitig metalliſches Silber abſondern (S. 19 ff.), während das in der Flüſſigkeit vertheilte Chlor, unter Zerſetzung des Waſſers, Chlorwaſſerſtoffſäure bildet und eine Entwickelung von Sauerſtoff veranlaßt. Aus dem weißen Chlorſilber entwickeln ſich, wenn es unter Waſſer dem direkten Sonnenlichte ausgeſetzt iſt, fortwährend eine

Digitized by Google

Menge kleiner Gasblaſen, die wohl nichts Anderes als Sauerſtoff ſein können.

Beim Erwärmen färbt ſich das weiße Chlorſilber, wenn es ſich an einem dunkeln Orte unter Waſſer befindet, nicht violett, ſondern grau. Da ſich hierbei Chlorwaſſerſtoffſäure in der Flüſſigkeit nachweiſen läßt, ſo ſcheint die höhere Temperatur, unter Zutritt der Elemente des Waſſers, eine Zerſetzung des Chlorſilbers in Chlorwaſſerſtoffſäure und Silberoxyd zu bewirken, welche, wenn ſie einmal in geringen Mengen im freien Zuſtande beſtehen, ſich einander nicht neutraliſiren und ſich nicht in Chlorſilber und Waſſer zerlegen, ſondern vielmehr als Chlorwaſſerſtoffſäure und Silberoxyd neben einander beſtehen können.

Da nun aber das Silberoxyd unlöslich iſt, ſo muß man natürlich, wie dies der Verſuch auch jedesmal beſtätigt hat, in ſolchen Fällen durch Zehntelſilberlöſung einen viel ſtärkeren Niederſchlag als durch Zehntelkochſalzlöſung entſtehen ſehen.

Setzt man die unter 5 angeführten Verſuche *a* und *b* längere Zeit fort, entweder indem man einfach das Chlorſilber unter Waſſer mehrere Tage lang an einem dunkeln Orte aufbewahrt, oder indem man die Flaſche mit dem unter Waſſer befindlichen Chlorſilber einige Stunden im Dunkeln in lauwarmem Waſſer ſtehen läßt, ſo erzeugt Kochſalz in der Flüſſigkeit ſtets ſchwache Niederſchläge, während die durch Silberlöſung bewirkten Niederſchläge in demſelben Maaße ſtärker werden, als man das Erwärmen länger fortgeſetzt hatte.

6) Setzt man zu 100 CC. deſtillirten Waſſers, welches

Digitized by Google

im Dunkeln im Kochen erhalten wird, 40 Tropfen Zehntelkochsalzlösung und ebenso viel Zehntelsilberlösung, so beobachtet man, daß sich der gebildete Niederschlag von Chlorsilber (= 2 Milligr. Silber) vollständig auflöst. — Eine viel größere Menge Chlorsilber ist die Flüssigkeit nicht im Stande aufzunehmen.

Stellt man denselben Versuch mit Zehntellösungen von Chlorwasserstoffsäure und Silber an, so erhält man ungefähr dasselbe Resultat. Es scheint jedoch, als ob in diesem Falle die Löslichkeit des Chlorsilbers etwas geringer wäre, was sich indessen auf diese Weise nicht mit Sicherheit bestimmen läßt.

Beim Erkalten werden beide Flüssigkeiten dem Anscheine nach gleichmäßig getrübt. Bei wiederholtem Erhitzen — vorausgesetzt, daß man 100 CC. Wasser habe — lösen sich beide Niederschläge wieder vollständig auf. Und dampft man die Flüssigkeit ein, so muß erst eine beträchtliche Menge derselben verdunstet sein, ehe ein Niederschlag oder auch nur eine Spur von Trübung entsteht *).

Beide Versuche deuten auf eine chemische Umsetzung hin, die während des Erhitzens stattgefunden hat. Um 2 Milligr. Silber, in Form von Chlorsilber, in 100 CC. der beiden Flüssigkeiten in Lösung zu bringen, müssen letztere vollständig bis zum Kochen erhitzt werden; allein einmal hell geworden, reicht eine viel geringere Menge

*) Man ist hierbei leicht einer Täuschung ausgesetzt, indem sich während des Verdampfens, wobei die Flüssigkeit völlig klar bleibt, fein vertheiltes Chlorsilber durch Capillarität an den Wandungen des Gefäßes hinaufzieht und sich über das Niveau der Flüssigkeit erhebt.

Digitized by Google

derſelben hin, um das ſich beim Erkalten ſofort abſcheidende Chlorſilber bei 100° C. in Auflöſung zu halten.

In dem Verſuche, wobei man Kochſalz zur Fällung verwendet hatte, befindet ſich daher bei 100° C. in 100 CC. Flüſſigkeit, ſo lange dieſe hell iſt, keine Spur von Chlorſilber, ſondern AgO. NO_5 und Na Cl. Alles, was zu Anfang vorübergehend in NaO. NO_5 und Ag Cl umgeſetzt wurde, büßt in höherer Temperatur ſeine Exiſtenz wieder ein. Dieſe Erſcheinung erklärt ſich daher ſehr einfach auf folgende Weiſe: In 100 CC. kochendem Waſſer können Kochſalz und ſalpeterſaures Silberoxyd (letzteres bis zu einer 2 Milligr. Silber entſprechenden Menge) neben einander beſtehen, ohne ſich wechſelſeitig zu zerſetzen.

Ebenſo können ſalpeterſaures Silberoxyd (bis zu einer 2 Milligr. Silber entſprechenden Menge) und eine damit äquivalente Menge Chlorwaſſerſtoffſäure in 100 CC. kochendem Waſſer neben einander beſtehen, ohne daß die Bildung von Chlorſilber ſtattfindet.

Theilt man die heiße, klare Flüſſigkeit, welche einen Zuſatz von Kochſalz erhalten hat, in zwei gleiche Theile, und giebt zu der einen Hälfte 5 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung und zu der andern 5 Tropfen Zehntelſilberlöſung, ſo beobachtet man in beiden die Entſtehung eines dem Anſcheine nach gleich ſtarken, reichlichen Niederſchlages.

Ganz daſſelbe iſt der Fall, wenn man die warme, klare Flüſſigkeit, worin Chlorwaſſerſtoffſäure und Silber neben einander in Löſung ſind, halbirt, und die eine Hälfte mit 5 Tropfen Zehntelchlorwaſſerſtoffſäure, die zweite mit 5 Tropfen Zehntelſilberlöſung verſetzt. In beiden entſteht

Digitized by Google

ein dem Anſcheine nach gleich ſtarker Niederſchlag von Chlorſilber.

Die Niederſchläge hören jedoch auf, gleich zu ſein, ſobald ſich durch Abkühlung ein Theil in feſter Form ausgeſchieden hat. In dieſem Falle zeigt ſalpeterſaures Silberoxyd eine größere Menge Chlor an, als die Menge des durch Kochſalz oder Chlorwaſſerſtoffſäure angezeigten Silbers beträgt (ſiehe S. 74).

So lange die vorhandenen Mengen von Silber und Kochſalz oder Chlorwaſſerſtoffſäure einander äquivalent ſind, entſteht kein Chlorſilber; allein ſobald entweder das Silber einerſeits, oder das Kochſalz reſp. die Chlorwaſſerſtoffſäure andrerſeits vorherrſchen, findet augenblicklich die Bildung von Chlorſilber ſtatt. — Und man ſieht ein, daß die Bildung dieſes Chlorſilbers eine äquivalente Menge des reſp. Fällungsmittels erfordert, alſo z. B. von Chlorwaſſerſtoffſäure ebenſo viel, als ob in der Flüſſigkeit noch keine Spur derſelben enthalten wäre.

7) Chlorwaſſerſtoffſäure ſchlägt aus löslichen Silberſalzen Chlorſilber nieder. Wie verhält es ſich hierbei in Betreff der Erſcheinung des wechſelſeitigen Niederſchlages, in Vergleich mit dem Falle, wobei man Kochſalz zur Fällung verwendet hatte? Dieſen Punkt habe ich nicht näher erörtert, ſondern S. 25 blos erwähnt, daß Chlorwaſſerſtoffſäure, ſowohl im concentrirten als auch verdünnten Zuſtande, wahrnehmbare Mengen von Chlorſilber auflöſt, und daß dieſe Löslichkeit ſowohl mit der ſteigenden Temperatur, als mit der Concentration der Säure zunimmt.

Wer mit den Grundſätzen Berthollet's über die Ver-

Digitized by Google

theilung der chemiſchen Verwandtſchaft in einem Gemenge verſchiedener Stoffe vertraut iſt, wird durch wenige Worte die Ueberzeugung gewinnen, daß in jedem Falle eine Vertheilung des Chemismus ſtattfindet, gleichgiltig, ob man zur Fällung der Silberlöſung Chlorwaſſerſtoffſäure oder Kochſalz verwendet. Es bedarf hierzu keineswegs eines Salzes und ganz gewiß nicht ausſchließlich des ſalpeterſauren Natrons. Der Grundſatz Berthollet's hat allgemeine Giltigkeit und bezieht ſich ſowohl auf die Vertheilung der chemiſchen Anziehungskraft zwiſchen Säuren und Säuren, als auch zwiſchen Baſen und Baſen, oder zwiſchen Säuren und Salzen, als auch zwiſchen Salzen untereinander.

In welcher Weiſe ſich dieſe Vertheilung des Chemismus zwiſchen Chlornatrium und ſalpeterſaurem Silberoxyd geltend macht, habe ich bereits oben beſprochen. Hier nur noch ein Wort über die Vertheilung deſſelben zwiſchen ſalpeterſaurem Silberoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure.

Die allgemeine Vorſtellung in Betreff der chemiſchen Einwirkung dieſer Stoffe iſt in nachſtehender Gleichung ausgeſprochen: $AgO.\,NO_5 + HCl = HO.\,NO_5 + AgCl$. Dies iſt auch in der That der Ausdruck für die Einwirkung der Hauptmaſſe beider Stoffe aufeinander; d. h. alſo wenn ſalpeterſaures Silberoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure auf einander wirken, ſo wird Chlorſilber und Waſſer gebildet und Salpeterſäure ausgeſchieden. Allein die kleine Menge, welche unter dem Einfluſſe der Vertheilung der chemiſchen Anziehungskraft ſteht, läßt ſich in keinen gewöhnlichen

chemiſchen Ausdruck bringen, und iſt daher auch in die obige Gleichung nicht aufgenommen.

Nehmen wir den Fall an, daß wir eine wäſſerige Löſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd durch eine allmälig ſteigende Menge Chlorwaſſerſtoffſäure zerſetzen, und uns dem Punkte nähern, bei welchem faſt alles Silber als Chlorſilber niedergeſchlagen iſt, ſo befindet ſich freie Salpeterſäure in der Flüſſigkeit und es tritt endlich ein Gleichgewichtszuſtand ein zwiſchen:

$$AgO.\ NO_5$$
und $$HCl.$$

Der Vorgang hierbei iſt ganz derſelbe, wie bei der Fällung von $AgO.\ NO_5$ durch NaCl, nur mit dem Unterſchiede, daß man hier anſtatt des Kochſalzes eine Säure, Chlorwaſſerſtoffſäure, hat, und daß demnach auch kein ſalpeterſaures Natron in Löſung iſt, ſondern NO_5 und HCl, zwei Säuren, welche im concentrirten Zuſtande zuſammen Königswaſſer bilden.

Verſetzt man eine Löſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd tropfenweiſe mit Chlorwaſſerſtoffſäure, ſo nähert man ſich ebenſo gut einem ſogenannten neutralen Punkte, als bei Anwendung von Kochſalz, und fährt man mit dem Zuſatze der Chlorwaſſerſtoffſäure genau bis zu dem Punkte fort, wo alles Chlorſilber gefällt iſt, ſo hat man doch, grade wie bei Anwendung von Kochſalz (S. 29), durch die zuletzt hinzugefügte Menge die Grenze der chemiſchen Neutralität überſchritten.

Ich will hier ein Schema, ähnlich wie ich es bei An-

Digitized by Google

wendung von Kochſalz früher gethan habe, über den Vorgang in der Nähe des neutralen Punktes folgen laſſen:

Die Flüſſigkeit enthält	$AgO. NO_5$
zugeſetzt wird	HCl
es entſteht ein Niederſchlag von	AgCl
In Löſung bleibt	AgO HCl NO_5

Neutraler Punkt.

Die Flüſſigkeit enthält	AgO HCl NO_5
zugeſetzt wird	HCl
es entſteht ein Niederſchlag von	AgCl
In Löſung bleibt	HCl NO_5

Dies iſt für den Fall, wenn man mit Chlorwaſſerſtoffſäure vorwärts titrirt.

Man ſieht ein, daß man mehr Chlorwaſſerſtoffſäure nöthig hat, als der Menge des Silbers entſpricht, weil man dieſelbe auch zur Störung des zwiſchen AgO, HCl und NO_5 zur Zeit des neutralen Punktes beſtehenden Gleichgewichtszuſtandes bedarf.

Titrirt man von dieſem äußerſten Punkte, welchem man ſich dadurch genähert hat, daß man nicht mehr Chlorwaſſerſtoffſäure zuſetzte, als grade zur Fällung des Chlorſilbers erforderlich war, mit einer Löſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd zurück, indem man wiederum grade nur ſo

lange hinzufügt, als noch ein Niederſchlag entſteht, ſo wird dieſer Vorgang durch folgendes Schema veranſchaulicht:

Die Flüſſigkeit enthält	HCl NO_5
zugeſetzt wird	$AgO.\ NO_5$
es entſteht ein Niederſchlag von	AgCl
In Löſung bleibt	AgO HCl NO_5.

Neutraler Punkt.

Die Flüſſigkeit enthält	AgO HCl NO_5
zugeſetzt wird	$AgO.\ NO_5$
es entſteht ein Niederſchlag von	AgCl
In Löſung bleibt	$AgO.\ NO_5$ NO_5.

Wenn man auch nicht mehr Chlorwaſſerſtoffſäure, als grade zur Fällung des Chlorſilbers erforderlich iſt, zuſetzt, ſo muß man doch einen Ueberſchuß derſelben in Löſung haben, und umgekehrt muß man, auch bei Anwendung der zur Fällung des Chlorſilbers grade erforderlichen Menge ſalpeterſauren Silberoxydes, einen Ueberſchuß des letzteren anwenden, weil eben ein Gleichgewichtszuſtand zu überwinden iſt, der nicht durch bloße Affinität bedingt wird.

Und wenn der neutrale Punkt erreicht iſt, ſo muß alſo in der einen Hälfte der klaren Flüſſigkeit durch Chlorwaſſerſtoffſäure, in der andern durch ſalpeterſaures Silberoxyd Chlorſilber niedergeſchlagen werden, grade ſo wie wir dies bei Anwendung von Kochſalz geſehen haben.

Digitized by Google

Ich habe dieſen Punkt jetzt nicht etwa aus dem Grunde beſprochen, weil ich vermuthete, der Leſer möchte, nachdem er den bei Anwendung von Kochſalz entſtehenden wechſelſeitigen Niederſchlag kennen gelernt hat, verſucht ſein, in dem durch Chlorwaſſerſtoffſäure erzeugten wechſelſeitigen Niederſchlage etwas Beſonderes zu erblicken; ſondern es mußte einfach die Frage beantwortet werden, einen wie großen Einfluß die Chlorwaſſerſtoffſäure überhaupt ausübe.

Es wurden drei Silberproben bei 25° C. ausgeführt. — Bei dieſer Temperatur liegen, nach unſerer früher gemachten Erfahrung, die äußerſten Grenzen des wechſelſeitigen Niederſchlages um 28—30 Tropfen der Zehntelſilber- und Kochſalzlöſungen auseinander (S. 55).

Jeder der drei Verſuche wurde mit einer Löſung von 1 Grm. reinem Silber in 5 CC. Salpeterſäure ausgeführt.

a wurde mit Normalkochſalzlöſung verſetzt, und mit Zehntelkochſalzlöſung vorwärts titrirt, indem jedesmal je 2 und 2 Tropfen zugeſetzt wurden, bis zur äußerſten Grenze eines wahrnehmbaren Niederſchlages. Bei dem Rückwärtstitriren mit Zehntelſilberlöſung waren 28 Tropfen derſelben erforderlich.

Als ich hierauf 14 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung hinzufügte und die beiden Hälften der Flüſſigkeit auf den neutralen Punkt prüfte, verhielten ſich beide ganz gleich. Bei Anwendung von Kochſalz fanden wir alſo unter dieſen Umſtänden die äußerſten Grenzen des wechſelſeitigen Niederſchlages ebenfalls bei 28 Tropfen liegend.

b und *c* wurden beide mit einer beinahe zur Fällung des ganzen Silbergehaltes hinreichenden Menge Normal-

Digitized by Google

Chlorwasserstoffsäure versetzt, und mit Zehntelsäure vorwärts titrirt. Nachdem man mit der letzteren genau die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht hatte, wurde mit Zehntelsilberlösung bis zur bewußten Grenze wieder zurücktitrirt. Hierbei wurden in beiden Fällen 24 Tropfen Zehntelsilberlösung verbraucht. Nachdem durch 12 Tropfen Zehntel-Chlorwasserstoffsäure der neutrale Punkt hergestellt war, brachten, bei beiden Versuchen, in der einen Hälfte der Flüssigkeit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung, in der andern 5 Tropfen Zehntel-Chlorwasserstoffsäure gleich starke Niederschläge hervor.

Aus diesen Versuchen folgt, „daß wenn man bei der Silberprobe Chlorwasserstoffsäure statt Kochsalz in Anwendung bringt, bei Erreichung des neutralen Punktes etwas weniger Chlorsilber in Lösung bleibt; oder mit andern Worten: bei 25° C. halten die Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure $^1/_7$ Chlorsilber weniger gelöst, als das salpetersaure Natron mit der Salpetersäure, vorausgesetzt, daß in beiden Fällen 100 CC. Wasser angewendet werden."

Man hätte grade das umgekehrte Resultat erwarten sollen, da sich das Chlorsilber in starker Chlorwasserstoffsäure so leicht auflöst; bei starker Verdünnung dagegen verliert sich dieses Auflösungsvermögen derselben. Zudem dürfen wir aber auch nicht übersehen, daß eine gewöhnliche Silberprobe 0,787 Grm. salpetersaures Natron enthält, und daß die Gesammtmenge der hier vorhandenen Chlorwasserstoffsäure mit 24 Tropfen Zehntelsilberlösung, daher

Digitized by Google

mit 1,2 Milligrm. Silber äquivalent iſt, und demnach nicht mehr als 0,4 Milligr. beträgt.

Wie wenig wir auch bis jetzt noch darüber wiſſen, welcher Antheil an der Löslichkeit des Chlorſilbers dem Waſſer allein zugeſchrieben, und wie wenig es uns ferner noch bekannt iſt, wie viel davon der vorhandenen freien Salpeterſäure, ſowohl für ſich, als auch in Verbindung mit dem Waſſer zuerkannt werden muß, ſo wiſſen wir doch aus früheren Verſuchen ſo Viel, daß wir mit dieſer Löslichkeit in Waſſer und Salpeterſäure allein nicht im Stande ſind, jene Erſcheinung zu erklären, daß man vielmehr dazu die Vertheilung des Chemismus aller in der Flüſſigkeit befindlichen Stoffe zu Hülfe nehmen muß.

Die Verſuche mit Chlorwaſſerſtoffſäure beſtätigen dies aufs Neue.

In reinem Waſſer iſt ein Milliontheil Silber in Form von Chlorſilber, ſelbſt bei Gegenwart einer äquivalenten Menge von ſalpeterſaurem Natron, unlöslich; enthält aber das Waſſer Salpeterſäure und eine dem Silber äquivalente Menge Chlorwaſſerſtoffſäure, ſo können ſich in 100,000 Thln. deſſelben, bei 25° C., 1,2 Thle. Silber oder 1,596 Thle. Chlorſilber auflöſen. Oder, mit andern Worten: 1 Thl. Silber löſt ſich in Form von Chlorſilber bei 25° C. in 83,000 Thln. Waſſer, welches freie Salpeterſäure und 0,33 Thle. Chlorwaſſerſtoffſäure enthält.

Die geringe Menge Chlorwaſſerſtoffſäure wirkt nicht in dem gewöhnlichen Sinne auflöſend, ſondern dadurch, daß ſie einer Gruppe von Stoffen angehört, zwiſchen welchen

Digitized by Google

eine Vertheilung der chemiſchen Kräfte ſtattfindet. — Jene 0,33 Milligr. Chlorwaſſerſtoffſäure werden grade der Bildung von unlöslichem Chlorſilber entzogen.

8) Wir müſſen jetzt dem oben erwähnten Verſuche Nr. 6 unſere Aufmerkſamkeit noch etwas weiter widmen.

Bei 100° C. löſen ſich in 100,000 Thln. Waſſer 2 Thle. Silber in Form von Chlorſilber, wenn letzteres durch Kochſalz aus der Silberlöſung niedergeſchlagen wird. Hat man jedoch ſtatt Kochſalz Chlorwaſſerſtoffſäure verwendet, ſo iſt die Menge des gelöſten Chlorſilbers etwas geringer. Allein dabei wollen wir nicht länger verweilen. Ich nehme an, man habe mit Chlorwaſſerſtoffſäure titrirt.

Daß hier kein Chlorſilber als ſolches in der Flüſſigkeit enthalten iſt, beweiſt uns einmal die klare Beſchaffenheit derſelben, ſowie ferner der Umſtand, daß in der einen Hälfte der hellen und heißen Löſung durch Chlorwaſſerſtoffſäure die Gegenwart von Silber, in der andern durch ſalpeterſaures Silberoxyd die Gegenwart von Chlorwaſſerſtoffſäure angezeigt wird.

Man kann ſich über dieſen Punkt verſchiedene Vorſtellungen bilden.

a. Man kann annehmen, daß chlorwaſſerſtoffſaures Silberoxyd: AgO. HCl, in der Flüſſigkeit enthalten, und daß dieſes Salz in einer größeren Menge Waſſer beim Erwärmen in dem Grade löslich ſei, daß 50,000 Thle. Waſſer im Stande wären, 1 Thl. Silber in dieſer Form aufzulöſen, und daß endlich dieſes chlorwaſſerſtoffſaure Silberoxyd durch Zuſatz von Chlorwaſſerſtoffſäure oder ſalpeterſaurem Silberoxyd in Chlorſilber umgeſetzt werde.

Digitized by Google

b. Man kann ſich denken, daß die Temperatur von 100° C. bei dieſer bedeutenden Verdünnung die chemiſch auf einander wirkenden Stoffe, Silberoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure, von einander entfernt hält, und ſo ihrer Verbindung entgegenwirkt.

c. Es wäre auch denkbar, daß ſich zwiſchen NO_5, AgO und HCl ein gewiſſer Gleichgewichtszuſtand hergeſtellt habe, worin jeder der Beſtandtheile nach Verhältniß ſeines Aequivalentes mitwirkt, und unter Anderem dazu beiträgt, daß die Salpeterſäure, NO_5, das Silberoxyd, AgO, nicht verläßt und deshalb auch die Chlorwaſſerſtoffſäure, HCl, nicht zerſetzend auf AgO einwirken kann.

Die letztere Vorſtellungsweiſe iſt die einfachſte und erklärt alle Erſcheinungen; z. B. daß ſowohl Chlorwaſſerſtoffſäure als Silberlöſung in der klaren Flüſſigkeit einen Niederſchlag hervorbringen. Setzt man z. B. Chlorwaſſerſtoffſäure hinzu, ſo enthält die Löſung jetzt *mehr* als eine äquivalente Menge derſelben. Dieſer *Ueberſchuß* enthält dann die Oberhand und es findet eine Ausſcheidung von Chlorſilber ſtatt. Allein nun befindet ſich auch freie Chlorwaſſerſtoffſäure in der Flüſſigkeit. Giebt man umgekehrt zu der klaren Flüſſigkeit Silberlöſung, ſo erhält das Silber das Uebergewicht. Hierdurch wird der Gleichgewichtszuſtand geſtört; Chlorſilber ſcheidet ſich aus, und die Flüſſigkeit enthält einen Ueberſchuß an Silberlöſung.

9) Wir haben bisher die Frage noch nicht beantwortet, wie ſich das Chlorſilber gegen verdünnte Schwefelſäure verhält, wenn ſich beide in einer Flüſſigkeit nebeneinander befinden. Durch concentrirtere Schwefelſäure wird Chlor-

Digitized by Google

ſilber, unter Bildung von ſchwefelſaurem Silberoxyd und Chlorwaſſerſtoffſäure, zerſetzt. Letztere entweicht gasförmig. Wir wollen nunmehr das Verhalten der Schwefelſäure gegen Chlorſilber bei Gegenwart einer großen Menge Waſſers näher unterſuchen.

Bei gewöhnlicher Temperatur ſcheint es nicht, als ob die Schwefelſäure löſend auf das Chlorſilber einwirke; allein man überzeugt ſich leicht, daß auch hier dieſelbe Vertheilung des Chemismus ſtattfinden muß, welcher wir überall begegnet ſind.

Man vertheile reines Chlorſilber (erhalten bei einer Silberprobe, wobei die Flüſſigkeit auf den neutralen Punkt gebracht war), welches vollkommen mit Waſſer ausgewaſchen und von rein weißer Farbe iſt, in Waſſer. Hierzu verwende man z. B. den vierten Theil des bei einer gewöhnlichen Silberprobe erhaltenen Chlorſilbers auf 100 CC. Waſſer; ſetze dazu chlorfreie Schwefelſäure (z. B. 1 Grm.) und deſtillire (Alles muß im Dunkeln vorgenommen werden) aus einem Kolben mit gebogener Glasröhre, ſo daß ein Ueberſpritzen unmöglich iſt. Man wird alsdann in dem wäſſerigen Deſtillate eine hinlängliche Menge Chlorwaſſerſtoffſäure finden, um ſich durch ſalpeterſaures Silberoxyd deutlich nachweiſen zu laſſen. Schon mit dem erſten Tropfen Waſſer geht Chlorwaſſerſtoffſäure über und dies dauert ſo lange, als noch Chlorſilber und freie Schwefelſäure in der Flüſſigkeit vorhanden ſind. — Wiederum eine Wirkung von Vertheilung der chemiſchen Verwandtſchaftskräfte.

Man ſagt zwar gewöhnlich, das Chlorſilber ſei in verdünnter Schwefelſäure unlöslich; allein dies iſt keineswegs

Digitized by Google

der Fall. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt ſich nur ſehr ſchwer ein Maaß für dieſe Löslichkeit ausfindig machen, d. h. mit andern Worten, es iſt ſchwierig, zu beſtimmen, wie viel Chlorſilber durch HO. SO_3 in einer großen Menge Waſſer in Ag + Cl zerlegt wird, und mit SO_3 + H + O in einen gewiſſen Gleichgewichtszuſtand tritt. — Durch Erwärmung unterſtützt, erſtreckt ſich der letztere über größere Mengen derſelben Stoffe, und bei dem Siedepunkte endlich ſetzen ſich HO. SO_3 und AgCl in AgO. SO_3 und HCl um, welche letztere überdeſtillirt. — Bei gewöhnlicher Temperatur kann man, ſelbſt bei einer mit der größten Sorgfalt ausgeführten Silberprobe, dieſe Einwirkung der Schwefelſäure auf Chlorſilber unmöglich wahrnehmen, wie aus zahlreichen, in dieſer Abhandlung mitgetheilten Verſuchen zu erſehen iſt.

Indeſſen kann dieſe Einwirkung doch auch bei gewöhnlicher Temperatur nicht gleich Null ſein, da dieſelbe bei dem Siedepunkte des Waſſers ſo deutlich hervortritt.

Bei dieſer Temperatur hört ein Theil des Chlorſilbers auf, Chlorſilber zu ſein, ſobald es in einer großen Menge Waſſer mit wenig Schwefelſäure in Berührung iſt, denn man erhält ein chlorwaſſerſtoffſäurehaltiges Deſtillat. Schon in reinem ſiedendem Waſſer verliert ein kleiner Theil des Chlorſilbers ſeine Exiſtenz als ſolches und verwandelt ſich in AgO. HCl. Iſt nun zugleich noch Schwefelſäure zugegen, ſo wird die Chlorwaſſerſtoffſäure mit dem überdeſtillirenden Waſſer abgeſchieden, und AgO. SO_3 gebildet.

10) In Betreff der Löslichkeit des Chlorſilbers in concentrirter Salpeterſäure erwähne ich folgenden Verſuch:

Digitized by Google

1 Grm. reines Silber wurde in 100 CC. Salpeterſäure von 1,32 ſpec. Gewicht aufgelöſt. Letztere war alſo viel ſtärker, als man ſie bei der gewöhnlichen Silberprobe anzuwenden pflegt; ein Zuſatz von Waſſer wurde nicht gegeben. Dieſe Silberlöſung wurde mit 25,3 CC. Normalchlorwaſſerſtoffſäure niedergeſchlagen, wodurch beinahe der ganze Silbergehalt als Chlorſilber ausgefällt wurde. Die letzten Spuren von Silber wurden mittelſt Zehntelchlorwaſſerſtoffſäure entfernt und mit dem Zuſatze derſelben aufgehört, ſobald die Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages erreicht war. Hierauf wurde mit Zehntelſilberlöſung bis zur äußerſten Grenze zurücktitrirt, wozu bei 24° C. 23 Tropfen erforderlich waren.

Hätte man zum Auflöſen des Silbers nicht mehr als 5 CC. Salpeterſäure genommen, hierauf mit 100 CC. Waſſer verdünnt und mit Kochſalz titrirt, ſo wären bei 24° C. 28 Tropfen erforderlich geweſen. Bei der erwähnten Probe mit reiner, ſtarker Salpeterſäure und Chlorwaſſerſtoffſäure blieb demnach $\frac{1}{6}$ Chlorſilber weniger aufgelöſt, als bei der gewöhnlichen Silberprobe.

Es verſteht ſich von ſelbſt, daß in Betreff der Grenzen des wechſelſeitigen Niederſchlages ganz daſſelbe gilt, was wir bei Nr. 7 (S. 83 u. 84) bemerkt haben. Eine ſo bedeutend größere Menge ſtarker Salpeterſäure, wie wir ſie hier angewendet haben (nämlich 20 mal mehr) und überdies noch von größerer Stärke (bei der gewöhnlichen Silberprobe dient eine Säure von 1,2 ſpec. Gewicht; in dieſem Falle betrug daſſelbe 1,3) veranlaßte einen Unterſchied von 1 Tropfen der Zehntelſilberlöſung (23 und 24). Dieſe

Digitized by Google

Differenz kann indeſſen möglicherweiſe auf einem Beobachtungsfehler beruhen und läßt ſich wenigſtens mit Sicherheit nicht vertheidigen. Man darf daher annehmen, daß die Löslichkeit des Chlorſilbers in dieſen beiden Flüſſigkeiten bei gewöhnlicher Temperatur faſt gleich iſt.

So Viel ſei hier zur Vervollſtändigung der früheren Verſuche über die Löslichkeit des Chlorſilbers in Salpeterſäure mitgetheilt. — Ueber das Verhalten des Chlorſilbers zur Salpeterſäure in höherer Temperatur, deſſen Kenntniß zur Bereitung chemiſch reiner Salpeterſäure ſo äußerſt wichtig iſt, werde ich mich weiter unten verbreiten, wenn von der Bereitung chemiſch reiner Salpeterſäure die Rede ſein wird. So Viel will ich indeſſen bereits hier erwähnen, daß das Chlorſilber von ſtarker Salpeterſäure beim Erwärmen, unter Entwickelung von Chlor, zerſetzt wird.

Fünftes Kapitel.

Das Ende der Analyſe.

Es giebt drei Methoden, bei dem Probiren zu einem Schlußpunkte zu gelangen.

1) Man ſetzt zum Schluſſe ſo lange Zehntelkochſalzlöſung hinzu, als man noch eine Spur eines Niederſchlages bemerkt. Dieſer Niederſchlag muß äußerſt ſchwach ſein, und nach Verlauf einiger Zeit eine eigenthümliche Geſtalt annehmen, ſo daß man aus der Erfahrung weiß, daß es der letzte iſt, und daß auf Zuſatz einer weiteren Menge

Digitized by Google

Kochsalzlösung keine Fällung mehr entstehen würde. Man nennt ihn den bestätigenden Niederschlag (Schlußreaction). Sobald derselbe erscheint, addirt man die Anzahl der verbrauchten CC. der normalen und Zehntelkochsalzlösung zusammen, und erfährt damit die Menge des zur Ausfällung des Silbers erforderlich gewesenen Kochsalzes.

2) Oder man setzt wiederholt so lange Zehntelkochsalzlösung in kleinen Mengen zu, bis man keinen Niederschlag mehr wahrnimmt, zieht die zuletzt zugesetzte Quantität ganz ab und nimmt von der vorletzten die Hälfte. Dies giebt jedoch leicht Veranlassung zu Ungenauigkeiten, wenn man nicht immer nur sehr kleine Mengen der Zehntelkochsalzlösung auf einmal zusetzt.

3) Man kann auch das Mittel oder den sogenannten neutralen Punkt suchen, wobei in der in zwei gleiche Theile getheilten Flüssigkeit durch Kochsalz- und Silberlösung gleich starke Niederschläge hervorgebracht werden.

Nachdem ich so die Grundsätze, worauf eine jede dieser Methoden beruht, angedeutet habe, um mich später, im zweiten Abschnitte, ausführlicher darüber zu verbreiten, muß ich mich nunmehr der Betrachtung einiger theoretisch wichtiger Erscheinungen zuwenden, die uns zu einer richtigen Würdigung aller der Einflüsse hinleiten können, welche sich theils auf sämmtliche oben erwähnte Methoden, theils nur auf die eine oder die andere derselben geltend machen.

Die erste sich uns hierbei zur Beantwortung aufdrängende Frage ist die, ob wohl nach jeder dieser drei Methoden der ganze Silbergehalt niedergeschlagen, und im vernei-

Digitized by Google

nenden Falle, ob dadurch das Resultat nicht fehlerhaft wird.

Bei Anwendung der nöthigen Sorgfalt wird nach der ersten Methode sämmtliches Silber gefällt; daß dasselbe bei der zweiten Methode ganz gewiß auch der Fall ist, bedarf keiner weiteren Versicherung. Filtrirt man die klare Flüssigkeit ab, und untersucht dieselbe, nachdem man die Salpetersäure mit Ammoniak neutralisirt hat, mit Schwefelammonium, so kann man bei Befolgung der beiden ersten Methoden nicht die geringste Färbung mehr erwarten. Daß alles Silber ausgefällt ist, beweist der Umstand, daß man mit keinem Reagens mehr eine Spur entdecken kann.

Daß bei Anwendung der dritten Methode die Lösung in der That noch Silber enthält, ist bereits erwiesen, indem Kochsalz darin einen Niederschlag erzeugt. Außerdem beobachtet man bei Behandlung der auf dem neutralen Punkte befindlichen Flüssigkeit mit Ammoniak und Schwefelammonium eine ganz bedeutende Färbung derselben, in Folge der Bildung von Schwefelsilber.

Es fragt sich nun, wie groß die in Lösung befindliche Menge Silber ist, und ob dadurch die Probe selbst nicht unrichtig ausfällt. Diese beiden Fragen müssen wir ganz genau und bestimmt zu beantworten suchen.

Was die Menge des aufgelösten Silbers betrifft, so ist dieselbe von der Temperatur der Probeflasche abhängig. Ich erinnere daran, daß dieselbe bei 15 — 17 ° C. zur Zeit des neutralen Punktes 0,5 Milligr., bei niedrigeren Temperaturen weniger, bei höheren dagegen mehr beträgt (S. 57).

Vielleicht, könnte man einwenden, ist die angegebene

Digitized by Google

Kochsalzmenge nur die Hälfte von 0,54, d. i. 0,27 Milligr., also um die den 0,5 Milligr. Silber entsprechende Menge zu klein. Dies ist jedoch keineswegs der Fall, weil man auch genau so viel Kochsalz *zuviel* zugesetzt hat. Die auf dem neutralen Punkte befindliche Flüssigkeit enthält bei 15 — 17 ° C. ½ Milligr. Silber und eine damit äquivalente Menge Kochsalz, nämlich die Hälfte von 0,54 = 0,27 Milligr. Wenn daher auch die auf den neutralen Punkt gebrachte Flüssigkeit noch Silber aufgelöst enthält, so ist doch die zur Erreichung dieses Punktes verbrauchte Kochsalzmenge dem Gesammtgehalte an Silber genau äquivalent. Bei einer Temperatur von 15 — 17 ° C. wird nur eben der letzte ½ CC. der Zehntelkochsalzlösung nicht mehr zur Bildung von Chlorsilber verwendet. Allein darum handelt es sich hier nicht; es ist vielmehr die Frage, ob die im Ganzen verbrauchte Kochsalzmenge genau die Menge des vorhandenen Silbers ausdrückt. Das ist aber, wie wir gesehen haben, in der That der Fall.

Halten wir nun die erste Methode dagegen, wobei man grade so viel Kochsalz hinzugefügt hat, daß ein weiterer Zusatz keine Spur eines Niederschlages mehr bewirkt haben würde, so wird man sich aus dem Vorausgehenden vollkommen und leicht überzeugen, daß in diesem Falle bei 15 bis 17 ° C. 0,27 Milligr. Kochsalz zuviel zugesetzt und deshalb auch 0,5 Milligr. Silber zuviel in Rechnung gebracht wurden. Dieser Fehler läßt sich freilich durch einen Controlversuch leicht ausgleichen, allein davon ist im Augenblick wiederum nicht die Rede; es handelt sich nur um die Erkennung der chemischen Wahrheit. — Nach der ersten Me-

Digitized by Google

thode fällt daher bei 15 — 17° C. die Silberbestimmung um 0,5 Milligr. zu hoch aus. Dasselbe ist auch bei der zweiten Methode der Fall, ganz abgesehen davon, daß man bei dieser Methode, wenn nicht sehr genau gearbeitet wird, leicht einen noch größeren Ueberschuß an Kochsalz hinzufügen kann.

Die Function, welche das Kochsalz bei der Fällung von Chlorsilber, das sich im Augenblick des neutralen Punktes in salpetersaurem Natron gelöst befindet, erfüllt, wenn man mit dem Zusatze desselben den neutralen Punkt überschreitet und bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages fortfährt, ist eine ganz eigenthümliche. Dasselbe ist mit dem salpetersauren Silberoxyd der Fall, welches man vom neutralen Punkte an bis zur äußersten Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages zusetzt. Eine chemische Rolle spielt keins von beiden; denn das aufgelöste Silber verlangt ebenso wenig Chlor, als das in Lösung befindliche Chlor des Silbers bedarf.

Eine genauere Ermittelung der Function eines jeden dieser Fällungsmittel ist hier um so wichtiger, als das Chlorsilber in Kochsalz etwas auflöslich ist. Trotzdem macht sich diese Löslichkeit hier nicht geltend, sondern im Gegentheil ist das Kochsalz im Stande, die kleine Menge Chlorsilber aus der Auflösung in salpetersaurem Natron niederzuschlagen. Ein Reagens schlägt also einen Körper, gegen den es sich selbst als Lösungsmittel verhält, sogar aus seiner Auflösung nieder, ohne gleichwohl chemisch darauf einzuwirken. Ich will ganz besonders hierbei verweilen, um die Wichtigkeit dieses Verhaltens recht deutlich zu zeigen.

Digitized by Google

Wenn wir z. B. bei einer Silberprobe eine Flüſſigkeit haben, welche Kochſalz und ſalpeterſaures Silberoxyd, oder, wenn man will, Chlorſilber in ſalpeterſaurem Natron aufgelöſt enthält, ſo fragen wir alſo: „worin beſteht die Wirkung des Kochſalzes, indem es das Chlorſilber niederſchlägt?“ Die Sache läßt ſich am einfachſten ſo erklären, daß man annimmt, das eigenthümliche Löſungsvermögen des ſalpeterſauren Natrons für Chlorſilber würde durch Kochſalz (auch durch ſalpeterſaures Silberoxyd) aufgehoben, und dafür eine kleine Menge einer ähnlichen Verbindung zwiſchen ſalpeterſaurem Natron und Kochſalz (oder ſalpeterſaurem Silberoxyd), wie ſie zwiſchen ſalpeterſaurem Natron und Chlorſilber beſtand, hergeſtellt, eine Verbindung jedoch, worin Chlorſilber unlöslich iſt. Ich will die ganze Erſcheinung auf eine chemiſche Form bringen:

Im Augenblick des neutralen Punktes befindet ſich in Löſung — $AgCl$ und $NaO.NO_5$

Ein Zuſatz von Kochſalz erzeugt, unter Ausſcheidung von $AgCl$ . . . . . — $NaCl$ und $NaO.NO_5$

Oder ein Zuſatz von ſalpeterſaurem Silberoxyd erzeugt, unter Ausſcheidung von $AgCl$ . . — $AgO.NO_5$ und $NaO.NO_5$.

Oder wenn man die Vorſtellungsweiſe in dem Sinne von Berthollet vorzieht:

1) Im Augenblicke des neutralen Punktes ſind aufgelöſt . . . . . — $NaCl + AgO.NO_5 + NaO.NO_5$

2) Ein Zuſatz von Kochſalz erzeugt, unter Ausſcheidung von AgCl. . . . . $NaCl + NaO.\ NO_5$

3) Ein Zuſatz von ſalpeterſaurem Silberoxyd erzeugt, unter Abſcheidung von AgCl . . $AgO.\ NO_5 + NaO.\ NO_5$.

Dieſe letzte Vorſtellungsweiſe, die ich auch für die richtige halte, drückt in 1) den Gleichgewichtszuſtand zwiſchen der chemiſchen Anziehungskraft und dem Auflöſungsvermögen aus, in 2) und 3) das Schaffen eines neuen Gleichgewichtszuſtandes zwiſchen ſalpeterſaurem Natron und Kochſalz oder ſalpeterſaurem Silberoxyd, wobei alsdann eine äquivalente Menge AgCl abgeſchieden wird.

Und darf ich dieſer oder jener in dieſer Abhandlung ausgeſprochenen Thatſache einigermaaßen Werth beilegen, dann glaube ich vor allen Dingen die letzterwähnte Erſcheinung als die wichtigſte bezeichnen zu müſſen. Denn bei aufmerkſamer Betrachtung ſcheint mir darin ein Zuſammenhang zwiſchen der ſogenannten phyſikaliſchen und chemiſchen Wirkung ausgeſprochen zu ſein, welcher ſich ſogar in chemiſchen Aequivalenten ausdrücken läßt. Unläugbare Thatſache iſt, daß die Löslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Natron durch eine dem aufgelöſten Chlorſilber äquivalente Menge Kochſalz oder ſalpeterſaures Silberoxyd aufgehoben werden kann. — Ich zweifle keinen Augenblick daran, daß dies in allen den Fällen ſtattfindet, wo es ſich um die Auflöſung ſolcher Körper handelt, in Betreff deren,

Digitized by Google

wenn sie sich in Auflösung befinden, dasjenige gilt, was Berthollet zuerst der allgemeinen Aufmerksamkeit zugewendet hat.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, daß bei Anwendung der 1. und 2. Methode mehr Kochsalz verbraucht wird, als zur Bildung von Chlorsilber nothwendig ist, indem die letzten Antheile Kochsalz zur Abscheidung von bereits gebildetem Chlorsilber aus seiner Auflösung verwendet werden, daß aber bei Befolgung der 3. Methode die Menge des verbrauchten Kochsalzes dem zur Silberprobe angewandten Silber genau äquivalent ist. Vom chemischen Gesichtspunkte aus ist daher die 3. Methode die allein richtige.

Die Umstände, welche bei irgend einer der drei Methoden einen störenden Einfluß in Betreff des Endresultates, d. h. auf die Menge des wirklich vorhandenen Silbers auszuüben im Stande sein könnten, wurden im Allgemeinen im 3. Kapitel abgehandelt. Wie wir gesehen haben, handelt es sich dabei um den Einfluß der Menge des zur Probe verwendeten Silbers, der Salpetersäure und, um den am meisten vorkommenden Stoff hier gleichzeitig abzuhandeln, des Kupfers; sowie endlich um den Einfluß der Temperatur der Probeflaschen. Wir wollen diese Einflüsse jetzt nur in Betreff der 1. und 3. Methode besprechen; in Beziehung auf die 2te ist es nicht nöthig, da sich dieselbe in diesen Punkten an die 1ste anschließt.

Menge des verwendeten Silbers.

Ich habe früher (S. 40) gezeigt, daß bei Anwendung von 3 Grm. Silber, 3×5 CC. Salpetersäure und 300 CC.

Digitized by Google

Normallösung eine dreimal so große Menge von Chlorsilber in der Flüssigkeit aufgelöst wird, als bei Anwendung von 1 Grm. Silber. Das Resultat kann hierdurch keine Störung erleiden, wie der folgende Versuch, welcher bei 15° C. ausgeführt wurde, in Beziehung auf die 1. und 3. Methode lehrt.

a. 1 Grm. Silber verlangte 1003,15 CC. Kochsalz
b. 3 „ „ verlangten 3009,5 „ „

Bei diesem Versuche wurde Kochsalzlösung genau bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zugesetzt. Um nun mittelst Zehntelsilberlösung wiederum die äußerste Grenze des Silberniederschlages zu erreichen, waren erforderlich

bei a 20 Tropfen = 1 CC.
„ b 60 „ = 3 „ .

Hierauf wurden zugefügt zu a 10 Tropfen Zehntelkochsalzlösung = 0,5 CC.

Hierauf wurden zugefügt zu b 30 Tropfen Zehntelkochsalzlösung = 1,5 CC.

Und als ich nunmehr auf den neutralen Punkt prüfte, zeigte es sich, daß a noch ½ Tropfen Zehntelkochsalzlösung und b noch 1 Tropfen Zehntelsilberlösung verlangte, um in beiden einen gleich starken Niederschlag zu erhalten, wenn die Flüssigkeit von beiden Versuchen in zwei gleiche Theile getheilt, und der eine mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung, der andere mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung versetzt wurden. Daher ist weder das Resultat der ersten Methode, wobei man mit Kochsalz bis zur bestimmten Grenze fällt, noch das der dritten, wobei man den neutralen Punkt er-

Digitized by Google

mittelt, von der Menge des in Lösung befindlichen Chlorsilbers abhängig. Die Menge des Silbers beträgt:

	Niederschlag bis zur Grenze.	Auf dem neutr. Punkte.
a	1003,15 + 0,025 = 1003,175	1002,675
b	3009,5 — 0,05 = 3009,45	3007,95

⅓ von 3009,45 = 1003,15; ⅓ von 3007,95 = 1002,65.

a und b oder 1 Grm. Silber und 3 Grm. Silber liefern daher dasselbe Resultat, während doch bei b eine dreimal größere Menge Chlorsilber als bei a in der Flüssigkeit aufgelöst war, und daher auch bei b eine dreimal größere Kochsalzmenge als bei a keinen Niederschlag bewirkt hat.

Salpetersäure und Kupfer.

Hierauf beziehen sich die drei früher (S. 58 u. 59) erwähnten Versuche, nämlich a 1 Grm. reines Silber, gelöst in 5 CC. Salpetersäure; b dito in 10 CC. Salpetersäure, und c dito mit 1 Grm. Kupfer in 7,5 CC. Salpetersäure gelöst. Zur Fällung mit Kochsalz bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages waren erforderlich für

a	Kochsalz	1003
b	„	1003
c	„	1002,75,

woraus zur Genüge hervorgeht, daß eine doppelte Menge Salpetersäure keinen Einfluß auf das Resultat hat, obschon wir gesehen haben, daß Chlorsilber sowohl in starker, als auch in verdünnter Salpetersäure etwas löslich ist (S. 24). Und was das Kupfer betrifft, so ist es bei Anwendung von 1 Grm. Kupfer und 1 Grm. Silber unmöglich, sehr ge-

Digitized by Google

naue Beobachtungen zu machen. Ich bin daher geneigt, jenes fehlende ¼ Milligrm., auch schon wegen der folgenden Versuche, für einen Fehler in der Beobachtung zu halten. Es waren nämlich zur Erreichung der Fällungsgrenze mittelst Zehntelsilberlösung erforderlich bei:

a 20 Tropfen
b 22 „
c 20 „ .

Von der Zehntelkochsalzlösung wurden zugefügt zu

a 10 Tropfen
b 11 „
c 10 „ .

In diesen drei Proben war der neutrale Punkt so vollständig erreicht, daß zuerst ein Tropfen Silberlösung für jede derselben und nach Zusatz desselben aufs Neue ein Tropfen Kochsalzlösung erforderlich schien. Man kann daher die Differenz auf ½ Tropfen anschlagen.

Salpetersäure und Kupfer verändern daher, was in der That auch nicht zu erwarten stand, den neutralen Punkt in keiner Weise.

Die Resultate waren demnach bei der 1. und 3. Methode (S. 93 u. 94):

	1. Methode.	3. Methode.
Reines Silber in der gewöhnlichen Menge Salpetersäure. . .	1003	1002,5
Reines Silber in der doppelten Menge Salpetersäure	1003	1002,45
Silber und Kupfer	1002,75	1002,25.

Digitized by Google

Die Temperatur.

Wir müssen jetzt den Einfluß genau zu ermitteln und festzustellen suchen, welchen die Temperatur der Probeflasche auf das Endresultat der 1. und 3. Methode ausübt.

Bei allen folgenden Versuchen wurde 1 Grm. Silber in 5 CC. Salpetersäure aufgelöst und mit 100 CC. Normalkochsalzlösung von 16,5 ° C., nachdem auch die Flaschen auf dieselbe Temperatur gebracht waren, niedergeschlagen. Es wurde Sorge getragen, daß die Temperatur während des ganzen Versuches möglichst constant blieb. Der Versuch wurde mit Zehntelkochsalzlösung bis zu Ende geführt.

Die zur Erreichung der Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages erforderliche und als Ausdruck für den Silbergehalt geltende Kochsalzmenge betrug:

a	bei 5 ° C.	1002,65 CC.
b	„ „	1002,50 „
c	„ „	1002,60 „
d	„ 6 ° C.	1002,70 „
e	„ 16 °	1003,00 „
f	„ 16 °	1002,90 „
g	„ 16 °,5	1002,90 „
h	„ 17 °	1003,15 „
i	„ 56 °	1003,85 „
k	„ 56 °	1003,85 „

Der Einfluß der Temperatur auf die 1. Methode liegt daher klar vor Augen, denn bei sämmtlichen Versuchen besaß die Normallösung die Temperatur von 16 °,5 C. und

Digitized by Google

es befand sich jedesmal 1 Grm. Silber in Arbeit. Die sich ergebende Differenz ist demnach nur die Folge des Unterschiedes in den Temperaturen der Probeflasche.

Hierauf wurden einige dieser Versuche mit Zehntelsilberlösung auf den neutralen Punkt gebracht, wozu erforderlich waren bei:

a	5°	0,35	CC.
b	5°	0,375	„
c	5°	0,325	„
f	16°	0,525	„
g	16°,5	0,55	„
i	56°	1,65	„
k	56°	1,65	„

Auch hierbei ist der Einfluß der Temperatur sehr bemerklich.

Um nun diese sämmtlichen Resultate, welche bei Behandlung von 1 Grm. reinen Silbers mit Normalkochsalzlösung von constanter Temperatur, nach der 1. und 3. Methode erzielt wurden, miteinander zu vergleichen, müssen wir die letzten Zahlen von den ersten abziehen, und erhalten dann

Temp. der Probeflasche.	1. Methode, Fällen mit Kochsalz bis zur Grenze.	3. Methode, auf d. neutralen Punkt.
a 5°	1002,65	1002,30
b 5°	1002,50	1002,125
c 5°	1002,60	1002,275
f 16°	1002,90	1002,375
g 16°,5	1002,90	1002,35
i 56°	1003,85	1002,20
k 56°	1003,85	1002,20.

Digitized by Google

Die Unterſchiede in beiden Kolumnen treten deutlich genug hervor. Von 5 — 16 ° C. beträgt die Differenz nach der 1. Methode ⅓ Milligr., blos wegen der Temperatur der Probeflaſche; von 16—56° C. iſt dieſelbe faſt 1 Milligr. Die 3. Methode iſt, wie man aus den Verſuchen erſieht, und überdies ſchon aus der Natur der Sache folgt, ganz unabhängig von der Temperatur. Die Differenzen rühren von dem Verſuche ſelbſt her, welcher bei dem Abkühlen oder Erwärmen eigenthümliche Schwierigkeiten bietet, wodurch die Erreichung der größten Genauigkeit eben nicht geſtattet wird.

Trägt man bei der erſten Methode nicht dafür Sorge, daß die Probeflaſchen eine conſtante Temperatur behalten, ſo kann dieſelbe zu großen Ungenauigkeiten Veranlaſſung geben. Ein Controlverſuch kann ſehr leicht ebenfalls falſch ſein.

Wie kommt es aber, daß man dieſen Einfluß, welchen die Temperatur der Probeflaſche ausübt, nicht ſchon längſt aus den Reſultaten der Proben herausgefunden hat? Mohr (Titrirmethode 2, S. 34), die Löslichkeit des Chlorſilbers ſelbſt beim Erwärmen ganz überſehend, hat mit Unrecht empfohlen, die Flüſſigkeit bei der Silberprobe zu erwärmen. Bei 56 ° C. ſind aber ſchon 4,39 Milligr. Chlorſilber = 3,3 Milligr. Silber aufgelöſt.

Aus dem Mitgetheilten folgt daher, daß der neutrale Punkt genau in der Mitte zwiſchen den äußerſten Grenzen der Fällbarkeit, ſei es durch Kochſalz- oder Silberlöſung, und ſowohl bei niederen und mittleren, als auch bei höheren Temperaturen liegt. Wenn man demnach, immer von

Digitized by Google

1 Grm. Silber ausgehend, durch tropfenweises Hinzufügen von Kochsalzlösung genau die äußerste Grenze eines sichtbaren Niederschlages erreicht hat, und alsdann bei verschiedenen Temperaturen zur Erreichung des Grenzniederschlages an Silberlösung nöthig hat:

14, 16, 18, 20, 22, 24 Tropfen,

so wird man durch Hinzufügen von Kochsalz:

7, 8, 9, 10, 11, 12 Tropfen

den neutralen Punkt genau treffen. Hat man diesen aber einmal gefunden, so scheint mir die 3. Methode, oder das Aufsuchen des neutralen Punktes ganz überflüssig, um gleichwohl alle Vortheile derselben zu erreichen.

Schlägt man z. B. mit Kochsalz genau bis zur äußersten Grenze nieder und titrirt hierauf mit Silber genau bi zu demselben Punkte zurück, so braucht man nur die gefundene Menge Silberlösung durch 2 zu dividiren, um den neutralen Punkt zu erhalten. Man habe z. B. 18 Tropfen Silber hierzu nöthig gehabt, so ist $^{18}/_{2} = 9$; und betrug die Gesammtmenge des zur Erreichung der Fällungsgrenze verbrauchten Kochsalzes 1001,35, so muß man 9 Tropfen oder 0,45 CC. davon abziehen. Die verbrauchte Kochsalzmenge beträgt alsdann 1001,35—0,45=1000,9 CC. bis zur Erreichung des neutralen Punktes. Diese Zahl drückt demnach auch zugleich genau die in der Lösung enthaltene Menge Silber aus, da man sich die Kochsalzlösung als dem Silber grade äquivalent zu denken hat.

Man wirft mir dagegen vielleicht ein, daß man alsdann eine doppelte Arbeit habe, um erst mit Kochsalz- und dann

Digitized by Google

wieder mit Silberlösung die äußerste Fällungsgrenze zu erreichen. Allein da wir die hierzu erforderliche Menge Silbers annäherungsweise einmal kennen, so hat dies gar keine Schwierigkeit. Sie beträgt z. B. bei 18°C. 22 Tropfen; man kann alsdann, wenn die Temperatur der Probeflasche 18°C. ist, unmittelbar 18 Tropfen Silberlösung zusetzen, und hat hierauf noch zweimal mit 2 Tropfen Silberlösung den richtigen Punkt zu suchen. Allein wir können auch das Zurücktitriren mit Silber fast ganz umgehen, und doch auch bei Anwendung der 1. Methode den neutralen Punkt ableiten, wenn wir nämlich mit Kochsalz genau bis zur Grenze niederschlagen. Diese Grenzen des wechselseitigen Niederschlages liegen, nach dem, was wir S. 57 gesehen haben, auseinander:

für	5°	15°—17°	45°—55°
Tropfen	13	20	60
oder CC.	0,65	1	3.

Um in diesen drei Fällen zu erfahren, wie viel Zehntelkochsalzlösung man von der verbrauchten Menge nach der 1. Methode abzuziehen habe, oder um diejenige Menge kennen zu lernen, welche man bei Anwendung der 3. Methode direkt finden würde, müssen die drei letzten Zahlen durch 2 dividirt werden. Man erhält also

für	5°	15°—17°	45°—55°
CC.	0,325	0,5	1,5.

Wie man sieht, hat es gar keine Schwierigkeit, für die bei den Silberproben gewöhnlich herrschenden Temperaturen von 5—25° C. den Einfluß der jedesmaligen Temperatur

Digitized by Google

auf die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron und Wasser mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Wenn man daher bei Anwendung der 1. Methode am Schlusse der Probe ein Thermometer in die Probeflasche bringt, so kann man durch Abzug einer bestimmten Kochsalzmenge mit größter Genauigkeit die Resultate der 3. Methode erzielen. — Ich bin jedoch kein Vertheidiger von solchen Correctionen, wenn man dieselben umgehen kann, und habe deshalb auch die zu diesem Zwecke erforderlichen Versuche nicht weiter fortgesetzt. Durch Anwendung einiger Vorsichtsmaaßregeln lassen sich bei der Silberprobe die erwähnten störenden Einflüsse der Temperatur größtentheils unschädlich machen. *Man kühle nur alle Probeflaschen mit Wasser von der gewöhnlichen Lufttemperatur ab, und erhalte dieselben stets bei constanter Temperatur.* Alsdann sind die Proben unter einander vergleichbar und stimmen mit der Controle überein; im andern Falle nicht. Ohne Anwendung dieser Vorsichtsmaaßregeln sind die 1. und 2. Methode ganz verwerflich.

In Bezug auf den Einfluß der Temperatur der Probeflasche will ich folgende Angaben in runden Zahlen mittheilen, ohne jedoch ihren Gebrauch anzuempfehlen.

	Findet man einen höheren Gehalt nach der 1. als nach der 3. Methode.
Bei 5° C.	0,3 Milligr.
„ 10° C.	0,4 „
„ 15° C.	0,5 „
„ 20° C.	0,6 „
„ 24° C.	0,7 „

Digitized by Google

Wer einigermaaßen auf Genauigkeit ſieht, wird, bei Anwendung der erſten Methode, ſowie der Gay-Luſſac'ſchen Correctionstabelle für den Einfluß der Temperatur auf die Normallöſung, erkennen, daß die Temperatur der Probeflaſche in vielen Fällen einen ebenſo großen Einfluß auf das Reſultat ausübt, als die Temperatur der Normallöſung.

Sechstes Kapitel.

Zurücktitriren mit Silberlöſung.

Gay-Luſſac empfiehlt überall, wo er eine größere Genauigkeit erreichen will, und auch wohl in den Fällen, wo durch die Kochſalzlöſung möglicherweiſe alles Silber auf einmal niedergeſchlagen, oder zu viel Kochſalz zugeſetzt worden wäre, Zehntelſilberlöſung hinzuzufügen, damit ebenſo wie mit der Zehntelkochſalzlöſung zu verfahren und das Silber in gleicher Weiſe wie das Kochſalz in Rechnung zu bringen. Hatte er z. B. die Normalkochſalzlöſung hinzugegeben und alsdann noch 1 CC. Zehntelkochſalzlöſung, ohne daß dieſe noch einen Niederſchlag hervorgebracht hat, ſo war ſie ohne Einwirkung. Nun ſetzt er 2 CC. Zehntelſilberlöſung hinzu, wovon der erſte nicht gerechnet wird, weil er zur Neutraliſirung des 1 CC. Zehntelkochſalzlöſung dient. Es entſteht nunmehr eine Trübung; hierauf ſetzt er noch 1 CC. Zehntelſilberlöſung hinzu; abermalige Trübung; ein weiterer CC. giebt jetzt keinen Niederſchlag mehr. Er rechnet dann den letzten CC. gar nicht mehr und von

Digitized by Google

dem vorletzten nur die Hälfte, und da der erste auch nicht in Rechnung gebracht wird, so hat er im Ganzen 1,5 CC. Zehntelsilberlösung verbraucht. Diese zieht er von 100 CC. Normallösung ab und sagt, daß im Ganzen 98,5 CC. Kochsalz verbraucht worden seien.

Ich habe in dem Kapitel über den neutralen Punkt und den wechselseitigen Niederschlag bereits gezeigt, daß man auf diese Weise bei einer Temperatur von 15—17 ° C. einen Fehler von 1 Milligr. begeht, abgesehen von der Unvollkommenheit der zweiten Methode (S. 94), wenn man dabei sowohl bei dem Controlversuche, als bei dem Probiren von Legirungen nicht auf dieselbe Weise verfährt.

Chaudet (L'art de l'essayeur. Paris 1835, p. 96, 101 und 106) verwirft die Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd, weil die Flüssigkeit durch Schütteln nur schwierig oder gar nicht klar wird. S. 107 wiederholt er dieses und nennt das salpetersaure Silberoxyd, wenn man mit Kochsalzlösung zu weit gegangen ist, »un mauvais réactif«. Er hält dann dafür, daß man die Probe wiederholen müsse.

Auch er hat demnach, ebensowenig wie Gay-Lussac, die Schwierigkeit gekannt, welche das salpetersaure Silberoxyd in Bezug auf den durch die Probe gefundenen Silbergehalt bereitet.

Bemerkenswerth ist es, daß wir bei Cahours (Leçons de Chimie, art. Silber) in Bezug auf den Nachtheil des salpetersauren Silberoxydes zur Beendigung der Probe dasselbe wie bei Chaudet finden. Als Hauptgrund führt er den Umstand an, daß die Flüssigkeit nur schwierig klar

Digitized by Google

wird »et l'on se trouve exposé presque toujours à trouver un titre inférieur.« — Letzteres kann sich nicht auf das schwierige Klarwerden der Flüssigkeit beziehen. — Der Ausdruck »presque toujours« ist hier aus der Feder von Cahours von Bedeutung, da man bei 15—17° C. immer 1 Milligr. Silber zu wenig findet, sobald man nicht sämmtliche Proben, der Controle, sowie der Legirungen, mit Zehntelsilberlösung beendigt. In viel höherem Grade ist dies aber noch bei höheren Temperaturen der Fall.

Pelouze (Traité 2. édit., T. 3, p. 341) spricht es deutlich aus, daß er das 1 Milligr. Silber, worum es sich bei 15—17° C. handelt, ganz übersieht. Wenn nach Hinzufügung der Normallösung, sagt er, 1 CC. Zehntelkochsalzlösung keinen Niederschlag mehr erzeugt, so sättigt man mit 1 CC. Zehntelsilberlösung. Man setzt alsdann, nach seiner Angabe, so lange Zehntelsilberlösung hinzu, bis man keinen Niederschlag mehr sieht. Waren also 4 CC. erforderlich, und der letzte erzeugte keinen Niederschlag mehr, so rechnet er 2,5. — Daß er hier bei 15—17° C. einen Fehler von 1 Milligr. begeht, ist erwiesen.

Ganz denselben Fehler kann Pelouze auch bei seiner Controle begehen (p. 342) und zwar aus demselben Grunde. Er bereitet seine Normallösung so, daß so viel wie möglich 100 CC. 1 Grm. Silber niederschlagen. Wenn nun die Normallösung zu stark ist, sagt er, und man 1 CC. Zehntelsilberlösung nöthig hat, um 1 Grm. Silber mit 100 CC. Normallösung in Uebereinstimmung zu bringen, so muß man die Controle zu 1001 berechnen. Dies ist aber falsch; er muß vielmehr nach seiner Methode, bei einer Temperatur

Digitized by Google

der Probeflasche von 15—17° C., eins abziehen, denn er titrirt mit Kochsalz aufwärts.

Und wie verhält es sich nun mit den Resultaten solcher Silberproben, die mit einer solchen Controle verglichen werden?

Wir sahen S. 105, daß man bei 15—17° C. nach der zweiten Methode (die sich hierin wie die erste verhält) den neutralen Punkt um 0,5 Milligr. überschreitet. Setzen wir also den Fall, daß Pelouze Silberlegirungen probirt, und daß er seiner Controle 1 CC. Zehntelsilberlösung zugesetzt hat, so liegt bei 15—17° C. die Hälfte davon unterhalb des neutralen Punktes. Er berechnet daher alle Legirungen durch diese Controle 1 Milligr. zu niedrig, weil er seine Controle um ebensoviel zu hoch annimmt. Titrirt man auch tropfenweise und mit der größten Genauigkeit, so bleibt doch der Fehler bei 15—17° C. 1 Milligr.

Freilich, wenn man solche Fehler außer Acht läßt, so hat man auch nicht nöthig, das Silber auf $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ Milligr. genau abzuwiegen.

Daß man mit kleinen Mengen Zehntelsilberlösung nicht zurücktitriren kann, bei Anwendung der ersten und zweiten Methode, ist zur Genüge bewiesen; es sei denn, daß man tropfenweise die Grenze des dadurch erzeugten Niederschlages sucht. Dieser Punkt ist allerdings ebenso sicher wie der Grenzpunkt des Kochsalzniederschlages. Man muß dann ebenso viel Kochsalz abziehen, als man Silberlösung zugesetzt hat, und zwar sowohl für die Controlversuche, als auch für die Proben.

Digitized by Google

Abgesehen von allem bereits früher über diesen Punkt Mitgetheilten, will ich hier nur die für die Praxis wichtige Bemerkung hinzufügen, daß, wenn man etwa mit dem Zusatze der normalen oder Zehntelkochsalzlösung zu weit gegangen ist, man ohne Nachtheil Zehntelsilberlösung jedesmal wenigstens 2 CC. bei gewöhnlicher Lufttemperatur zusetzen kann. Man titrirt alsdann wieder aufwärts mit kleinen Mengen Zehntelkochsalzlösung bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages. Diese 2 CC. Zehntelsilberlösung ziehe man später einfach von der Gesammtmenge der verbrauchten Kochsalzlösung ab, wenn man nach der 1. oder 2. Methode gearbeitet hat.

Gesetzt, man habe die Normalkochsalzlösung hinzugesetzt und 0,25 CC. Zehntellösung erzeugen keinen Niederschlag mehr; setzt man nun 2 CC. Zehntelsilberlösung hinzu, und beobachtet man nach allmäligem Zusatz von 1,75 CC. Zehntelkochsalzlösung die äußerste Grenze eines Niederschlages, so hat man: $1000+0{,}25-2+1{,}75=1000$, das heißt: die Normalkochsalzlösung hat sämmtliches Silber genau bis zur Grenze ausgefällt.

Wenn man die Probe stets mit Kochsalz beendigt, so zieht man die zugefügte Zehntelsilberlösung nur von der Kochsalzmenge ab; beendigt man die Analyse dagegen mit Silberlösung, so begeht man jedesmal einen größeren oder kleineren Fehler, je nach der Temperatur der Probeflasche, wenn man nicht Controle und Legirungen ganz auf dieselbe Weise behandelt. Versäumt man das Letztere, so beträgt der Fehler das Doppelte von den S. 109 angegebenen Zahlen:

Digitized by Google

bei	5° C.	0,6 Milligrm.
„	10° C.	0,8 „
„	15° C.	1,0 „
„	20° C.	1,2 „
„	24° C.	1,4 „

Wie war es wohl möglich, daß man, bei der großen Anzahl bereits ausgeführter Silberproben, auch dieſen Fehler nicht entdeckt hat?

Man findet überall angegeben, daß ſich beim Zurücktitriren mit Silber die Flüſſigkeit ſo ſtark trübe. Ich habe dies niemals beobachtet. Wäre es wirklich der Fall geweſen, ſo hätte ich die ſämmtlichen in dem Kapitel über den wechſelſeitigen Niederſchlag mitgetheilten Verſuche nur mit der größten Mühe haben ausführen können. Allein ich hatte mit keinerlei Schwierigkeiten zu kämpfen. Daß ich jenes Trübwerden der Flüſſigkeit beim Zurücktitriren mit Silberlöſung gar nicht kenne, kann ich nur 1) dem Gebrauche von chemiſch reinem Waſſer und Kochſalz, 2) der Anwendung einer Normallöſung zuſchreiben, die den ganzen Silbergehalt nie auf einmal (ſiehe Normallöſung und oben S. 18), und daher das Chlorſilber von großflockiger Beſchaffenheit niederſchlägt.

Digitized by Google

Siebentes Kapitel.

Die Normallöſung.

Aus der Normalkochſalzlöſung bereitet man die Zehntellöſung. Beide dienen als Maaß für den Silbergehalt, und man ſollte daher füglich auf ihre Bereitung und ihren Salzgehalt die größte Sorgfalt und Genauigkeit verwenden (ſiehe die Methode).

Wenn man auch unter dieſer ſorgfältigen Bereitungsweiſe die Berückſichtigung des Umſtandes verſteht, daß genau 100 CC. Normallöſung bei 15° C. 1 Grm. Silber niederſchlagen müſſen, dann vergeſſe man aber doch auch nicht, worüber ich mich bereits früher S. 55 ausführlich verbreitet habe, daß die Temperatur der Probeflaſche Alles umſtoßen kann. Wenn auch 100 CC. einer Normallöſung von 15° C., und bei einer Temperatur der Probeflaſche von 15° C., genau 1 Grm. Silber niederſchlagen, ſo iſt dies doch keineswegs mehr der Fall, wenn die Probeflaſche eine Temperatur von 10° oder von 20° C. beſitzt. Bei Befolgung der erſten oder zweiten Methode iſt der Salzgehalt im erſten Falle zu groß, im letzten zu niedrig (S. 94).

Kein Wunder daher, daß man mit der Gay-Luſſac'ſchen Correctionstabelle, welche nur den Einfluß der Temperatur auf das Volumen der Normallöſung berückſichtigt, nicht zum Ziele kam, und unerklärbare Abweichungen an der Normallöſung beobachtete.

Ich behaupte daher, daß eine Normalkochſalzlöſung,

Digitized by Google

auf deren Bereitung man die größte Sorgfalt verwendet hat, um ſie mit einer beſtimmten Menge Silber in Uebereinſtimmung zu bringen, niemals vollſtändig befriedigen wird. Denn hat man dieſelbe bei 15° C. bereitet, ſo bedarf man, um ſie für andere Temperaturen ohne Controle gebrauchen zu können, zweier Correctionstabellen; eine für die Ausdehnung der Normallöſung und eine zweite für den Einfluß der Temperatur der Probeflaſche, wenn man nämlich nach der erſten oder zweiten Methode arbeitet. Für die dritte Methode allein genügt es, nur die Ausdehnung der Normallöſung beim Erhitzen zu kennen*).

Vielleicht wäre es dann ebenſo gut, wenn man alle näheren Beſtimmungen der Normallöſung ganz außer Acht ließe, und ſich einfach mit einer Normallöſung begnügte, deren Gehalt man annähernd kennt? Dies iſt indeß keineswegs der Fall. Die Normallöſung muß ſo genau, wie immer möglich, bereitet ſein, und zwar aus folgenden Gründen:

1) Je genauer dieſelbe iſt, deſto ſchneller beendigt man die Analyſe, und man braucht wenigſtens bei der Controle nicht lange zu probiren, wie viel Zehntellöſung man noch zuzuſetzen hat.

2) Iſt dieſelbe genau bereitet, dann allein hat die fortwährende und wechſelſeitige Controle mit dem Feinſilber,

*) Die Zehntelkochſalzlöſung dehnt ſich auch beim Erwärmen aus, da jedoch jeder CC. derſelben nur 1 Milligr. Silber vorſtellt, und der Einfluß ihrer Ausdehnung beim Erwärmen geringer iſt, als alle anderen unvermeidlichen Fehler, ſo braucht man ihre Ausdehnung gar nicht in Rechnung zu bringen.

Digitized by Google

wovon in der Folge noch genauer die Rede ſein wird, ihre Giltigkeit.

3) Entſpricht die Normallöſung ſo viel wie möglich 1 Grm. Feinſilber, ſo begeht man keinen Fehler durch Veränderung der Löslichkeit des Chlorſilbers in dem vorhandenen ſalpeterſauren Natron. Dieſe Löslichkeit hängt auch außerdem von der Menge des vorhandenen Waſſers ab.

4) Man erreicht nur dann durch das Abwiegen des Feinſilbers und der Legirungen ein zuverläſſiges Reſultat, wenn man eine Normallöſung von conſtanter Stärke hat, eine Löſung, welche man nach dem Verbrauche, ſo nahe wie möglich, wieder von derſelben Stärke bereitet.

5) Nur dann, wenn man auf Erreichung einer conſtanten Zuſammenſetzung der Normallöſung alle Sorgfalt verwendet, iſt die einmal bereitete Zehntellöſung ſtets brauchbar und richtig. Auch nur dann iſt es möglich, mit Silber zurück- und hierauf wieder mit Kochſalz vorwärts zu titriren, wenn man unvorſichtigerweiſe den richtigen Punkt überſchritten haben ſollte.

Ich erlaube mir an dieſer Stelle eine Bemerkung beizufügen, auf deren wichtige Bedeutung ich bereits S. 19 bei dem Chlorſilber aufmerkſam gemacht habe. Es iſt nämlich ganz verkehrt, durch die Normallöſung auf einmal den ganzen Silbergehalt ſo genau wie möglich zu fällen, und zwar aus dem Grunde, weil man alsdann die Flüſſigkeit durch Schütteln viel ſchwieriger klar erhalten kann. Es muß nach dem Zuſatze der Normallöſung noch etwas Silber, am beſten 2 bis 3 Milligr., in der Flüſſigkeit bleiben. Alsdann erhält man beim erſten Schütteln (vorausgeſetzt, daß die

Digitized by Google

Normallöſung aus chemiſch reinem Kochſalz und Waſſer bereitet iſt) große Flocken und eine helle Flüſſigkeit. Wenn man jetzt mit Zehntelkochſalzlöſung weiter titrirt, ſo erhält man zwar einen feinen Niederſchlag; allein dieſer letztere wird von den einmal vorhandenen großen Flocken vollſtändig aufgenommen, und die Flüſſigkeit bleibt während der ganzen Analyſe hell, ſelbſt bei dem Zurücktitriren mit Silber, wenn auch in dieſem Falle in etwas geringerem Grade, und am wenigſten bei dem neutralen Punkte. Allein auch in den beiden letzten Fällen hängt die helle Beſchaffenheit der Flüſſigkeit von der Größe der bei der erſten Fällung erhaltenen Flocken ab. Die Gegenwart von freiem Silber in der Flüſſigkeit und das Umſchütteln unmittelbar nach der Fällung ſind zwei Hauptbedingungen.

Um freies Silber in Löſung zu behalten, iſt es nicht unbedingt nöthig, die Normallöſung etwas ſchwächer zu machen. Man wiege nur einfach 2 bis 3 Milligr. Silber mehr ab, als 1000. Dieſe werden dann durch eine gut bereitete Normallöſung auf einmal niedergeſchlagen. Der Ueberſchuß des abgewogenen Silbers bietet bei dem Zuſetzen der Zehntellöſung keine Schwierigkeit. Weiß man z. B., daß 1003 Milligr. Silber abgewogen wurden, und entſpricht die Normallöſung genau 1000, ſo kann man unmittelbar nach dem erſten Umſchütteln 2,5 CC. Zehntellöſung zuſetzen, abermals umſchütteln und jetzt vorſichtig die noch fehlenden 0,5 CC. aufſuchen. Auf dieſe Weiſe, oder mit einer Normallöſung von 997 bis 998 habe ich ſtets gearbeitet, ohne jemals eine trübe Beſchaffenheit der Flüſſigkeit beobachtet zu haben, außer dann, wenn ich ſie

Digitized by Google

absichtlich hervorgerufen habe, um dieselbe zu studiren. Es ist hierzu weiter Nichts erforderlich, als auf einmal die grade verlangte oder auch etwas mehr betragende Kochsalzmenge hinzuzufügen, oder die Flasche beim ersten Male vor dem Umschütteln längere Zeit stehen zu lassen. Bei Zusatz eines sehr beträchtlichen Kochsalzüberschusses wird die Flüssigkeit auch wieder vollkommen klar. Die kleineren Flocken von Chlorsilber entstehen daher in der Nähe des neutralen Punktes, wo ein Schwanken in der Wirkung der chemischen Verwandtschaftskräfte eintritt.

Man sieht leicht ein, daß, wenn man immer 2 bis 3 Milligr. Silber mittelst der Zehntelkochsalzlösung zu bestimmen hat, auf die Bereitung dieser letzteren eine große Sorgfalt verwendet werden muß. Der Fehler, welcher daraus erwächst, daß man die Quantität Wasser in der Probeflasche um 2 bis 3 Proc. zu hoch nimmt, und dadurch die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron erhöht (S. 50), kann hier, als der kleinste von allen, gar nicht bemerkt werden.

Gay-Lussac (l. c. p. 16) giebt an, man soll zur Bereitung der Normallösung kein reines Kochsalz anwenden, weil dasselbe in hohem Grade Feuchtigkeit aus der Luft anziehe (was jedoch in Vergleich zu dem Kochsalz des Handels ganz unrichtig ist), sondern gewöhnliches Kochsalz, wie es im Handel vorkommt. Man soll davon eine 1 Grm. Silber annäherungsweise entsprechende Menge abwiegen, so daß also in 100 CC. Lösung 0,54141 Kochsalz enthalten sind (S. 7), und alsdann durch Probiren mit reinem Silber und Zusatz von Kochsalz oder Wasser soviel wie

Digitized by Google

möglich die angegebenen Zahlen erreichen. Eine größere Genauigkeit, als auf ¼ Milligr., kann, ſeiner Anſicht nach, doch nicht erzielt werden. Er verſteht darunter nämlich, daß 0,54141 Grm. Kochſalz*) (hier als rein gedacht) grade 1 Grm. Silber bis auf ¼ Milligr. genau niederſchlagen ſollen. Die Ungenauigkeit von ¼ Milligr. ſchreibt er auf Rechnung ſeiner Probirwaagen. Daß ihm eine größere Genauigkeit bei der Fällung des Silbers mittelſt Kochſalz wohl bekannt war, beweiſt der Zuſatz, welchen er noch macht, um die chemiſche Neutralität für 1 Grm. Feinſilber mit 100 CC. der Normallöſung, wie er ſie zu erreichen wünſchte, auszudrücken: «Le plus sur, lorsqu'on est très près du titre, sera de mettre de la liqueur dans deux verres à pied et de verser dans l'un quelques gouttes de dissolution décime de sel marin et dans l'autre un nombre correspondant de gouttes de dissolution décime de nitrate d'argent. On juge de quel côté se manifeste l'opalescence, et l'on continue l'essai de la dissolution normale, après avoir réuni les liqueurs des deux verres, puisque les deux quantités des dissolutions décimes de sel marin et d'argent, se détruisant reciproquement, ne changeront rien à l'essai».

Dieſer Ausſpruch, der die Grundlage der bereits erwähnten und ſpäter noch genauer zu beſchreibenden dritten Probirmethode bildet, zeigt uns, welcher Genauigkeit

*) Die Gay-Luſſac'ſche Zahl iſt nach den damaligen (1832) Aequivalentgewichten des Silbers und Kochſalzes 0,54274 (l. c. p. 16) angegeben.

Digitized by Google

Gay-Luſſac bereits von Anfang an das ganze Verfahren für fähig hielt, und einen wie großen Werth er auf eine ſehr genau und richtig bereitete Normallöſung legte.

Ueber das Verfahren, die Richtigkeit der Normallöſung zu prüfen, habe ich Nichts hinzuzufügen; daß es aber rathſam iſt, reines Kochſalz und reines Waſſer dazu zu verwenden, werde ich weiter unten beſprechen (Die Methode). Auffallend iſt es, daß Gay-Luſſac bei dem Probiren nicht dieſelbe Genauigkeit wie bei der Darſtellung der Normallöſung empfiehlt. Hier ſucht er den neutralen Punkt, dort ſchlägt er mit einem Ueberſchuſſe von Kochſalz nieder, oder begeht im Zurücktitriren mit Silber einen Fehler.

Achtes Kapitel.

Einfluß der Temperatur auf die Normallöſung.

Man mißt die Normallöſung ſtets mit demſelben Maaße, das heißt mit derſelben Pipette; die Temperatur der Luft aber, und daher auch der in dieſer Luft befindlichen Pipette, ſowie der Normallöſung, iſt fortwährenden Schwankungen unterworfen. Man ſagt gewöhnlich, daß eine und dieſelbe Pipette, ſtets bis zu demſelben Punkte gefüllt, eine conſtante Kochſalzmenge in die Probeflaſche abfließen läßt. Wenn dies aber richtig ſein ſoll, ſo iſt man genöthigt, eine Correction wegen der Temperatur anzubringen.

Gay-Luſſac (l. c. p. 34) hat dieſem Umſtande nur eine ſehr unvollkommene Berückſichtigung gewidmet. Er

Digitized by Google

brachte eine bestimmte Menge Normallösung auf folgende Temperaturen: 0 — 5 — 10 — 15 — 20 — 25 — 30 Grade C. Jedesmal füllte er die Pipette dreimal mit einer jeden auf den bestimmten Temperaturgrad gebrachten Flüssigkeit, ließ dieselbe vollständig ausfließen und wog die Flüssigkeit. Hierauf dividirte er das Gewicht durch drei, und erhielt auf diese Weise die durchschnittliche Menge der Normallösung, welche in einer Pipette, bei diesen Temperaturen, enthalten sein kann. Die Werthe für die dazwischen liegenden Temperaturen ermittelte er durch Interpolation.

Seine Hauptzahlen sind folgende:

Temperatur . .	5°	10°	15°	20°	25°	30°
Gewicht der Normallösung, welche aus der Pipette ausgeflossen ist	100,113	100,118	100,099	100,039	99,944	99,836
Gewichtsdifferenz	+0,014	+0,019	0	−0,060	−0,155	−0,263.

Gay-Lussac nimmt nun hier das Volumen statt des Gewichtes, was auch, wegen des sehr geringen Unterschiedes, ohne Weiteres geschehen kann, und kommt dann zu folgendem Resultate: Eine bei 15° C. bereitete Normallösung läßt sich ohne weitere Correction bei der Silberprobe verwenden, wenn letztere gleichfalls bei einer Temperatur von 15° C. ausgeführt wird. Ist die Temperatur bei der Probe höher, z. B. 20° C., so darf man nicht 100 CC., sondern 100—0,06=99,94 CC. in Rechnung bringen. Bei niedrigerer Temperatur, z. B. bei 10° C., ist die Normallösung in Folge der Zusammenziehung zu stark gewor-

Digitized by Google

den; man muß deshalb ſtatt 100 CC. 100+0,019= 100,019 CC. in Rechnung bringen. — Und wenn die Normallöſung in 100 CC. bei 15° C. genau 1000 Milligr. Feinſilber vorſtellt, ſo würde man, ohne dieſe Correction, blos wegen der Temperaturdifferenz in der Normallöſung von 5° C. über und unter 15° C., oder der Temperatur, wobei dieſelbe bereitet und geprüft und durch 1 Grm. Feinſilber feſtgeſtellt worden iſt, im erſten Falle einen Fehler von 6 Zehntauſendſteln, im zweiten von 2 Zehntauſendſteln begangen haben.

Dieſe Werthe ſind, nach Gay-Luſſac, für jeden Grad C. folgende:

5°+0,1	12°+0,2	19°—0,5	25°—1,6
6°+0,2	13°+0,1	20°—0,6	26°—1,8
7°+0,2	14°+0,1	21°—0,8	27°—2,0
8°+0,2	15° 0	22°—1,0	28°—2,2
9°+0,2	16°—0,1	23°—1,2	29°—2,4
10°+0,2	17°—0,2	24°—1,4	30°—2,6.
11°+0,2	18°—0,3		

Ich habe dieſe Gay-Luſſac'ſchen Reſultate geprüft, um ſo mehr, da die Correctionen für die Temperaturen unterhalb 15° C. ein ſo eigenthümliches Anſehen haben, daß ſie meiner Anſicht nach unmöglich die Wahrheit ausdrücken können.

Auf die Frage, was wir hier zu wiſſen nöthig haben, antworte ich: „Die Ausdehnung einer in einem Glaſe enthaltenen Flüſſigkeit.“ Iſt nun etwa dieſe Flüſſigkeit eine ganz und gar fremdartige, die keiner uns bekannten nahe ſteht? Im Gegentheil, es handelt ſich um die Ausdehnung einer Flüſſigkeit, die faſt reines Waſſer, und deren Salzge-

Digitized by Google

halt gering ist. Er beträgt ½ Proc., also in 100 CC. grade 0,54141 Grm. Es ist daher eine Flüssigkeit, deren Ausdehnung uns annähernd bereits bekannt ist von der Ausdehnung des Wassers her. Die Ausdehnung des Glases kennen wir für diesen Zweck ebenfalls mit hinreichender Genauigkeit. Kommt nun noch hinzu, daß nicht blos die Ausdehnung des Wassers, sondern auch des Meerwassers, welches nur sechsmal mehr Kochsalz enthält, als die Normallösung, untersucht ist, und deshalb die Ausdehnung der Normallösung, welche zwischen derjenigen des reinen Wassers und des Meerwassers liegt, aus dem bereits Bekannten konnte abgeleitet werden: dann muß es allerdings befremden, daß man jemals die unterhalb 15 ° C. in jeder Beziehung falschen Gay-Lussac'schen Zahlen für richtig gehalten hat.

Eine kurze historische Uebersicht scheint hier ganz am Orte zu sein; ich entnehme sie zum Theile meiner Abhandlung: Het zee-water en het zout in verband tot nijverheid en wetgeving beschouwd, 1851, p. 105 ff.

Ich beschränke mich zuerst auf die Ausdehnung des Wassers und Meerwassers, und zwar nur für fünf verschiedene Temperaturen.

Depretz fand für die Ausdehnung des Wassers:

bei 4 ° C. = 1.	bei 15 ° C. = 1.
5 ° 1,0000082	5 ° 0,999134
10 ° 1,0002684	10 ° 0,999394
15 ° 1,0008751	15 ° 1
20 ° 1,00179	20 ° 1,000914
25 ° 1,00293	25 ° 1,00205.

Digitized by Google

Hiermit stimmen die Resultate von Kopp (Pogg. Annal. Bd. 72, S. 223) und die von Pierre, berechnet von Frankenheim (Pogg. Ann. Bd. 86, S. 451) fast genau überein.

Muncke hat die Ausdehnung eines von Gmelin künstlich bereiteten Seewassers bestimmt:

bei 0° C. = 1.	bei 15° C. = 1.
5° 1,0004355	5° 0,99853
10° 1,0010214	10° 0,99911
15° 1,0019082	15° 1
20° 1,0030627	20° 1,00115
25° 1,0044181	25° 1,00253.

In der citirten Abhandlung (S. 113) habe ich für eine Mischung von Meerwasser mit reinem Wasser, welche zufällig die doppelte Dichtigkeit der Normallösung besitzt, deren spec. Gewicht bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde, folgende Zahlen mitgetheilt:

	Spec. Gew.
bei	5° 1,0099
„	10° 1,0094
„	15° 1,0089
„	20° 1,0080
„	25° 1,0070.

Wenn nun das künstlich bereitete Meerwasser von Muncke einen Salzgehalt von 3,7 Proc. und ein spec. Gewicht von 1,0276 besitzt, so wird es uns dadurch möglich, die Resultate Gay-Lussac's für die Normallösung zu prüfen, deren spec. Gewicht bei 15° C. 1,004 beträgt.

Digitized by Google

Wir erhalten nämlich nachfolgende Zahlen, worin man bei den Gay-Lussac'schen Resultaten noch die Ausdehnung des Glases einzuführen hat, welche jedoch, da sie für 100° C. nur $^1/_{1200}$ beträgt, die große Verschiedenheit nicht erklärt:

Ausdehnung durch Wärme, das Volumen bei 15° C. = 1 gesetzt, ausgedrückt in Tausendsteln:

	Normallösung. Gay-Lussac.	Wasser. Kopp.	Wasser. Depretz.	Wasser. Franken-heim.	Meerwasser und reines Wasser. Spec. Gew. bei 15°C. = 1,0089.	Künstliches Meerwasser. Muncke.
5°	0,14	0,812	0,87	0,837	1,0	1,47
10°	0,19	0,571	0,61	0,589	0,5	0,89
15°	0	0	0	0	0	0
20°	0,60	0,872	0,91	0,867	0,9	1,15
25°	1,55	2,020	2,05	1,980	1,9	2,53.

Es wird nunmehr wohl Niemand mehr an der Unrichtigkeit der Gay-Lussac'schen Zahlen zweifeln, besonders was die Angaben für die Temperaturen unter 15° C. betrifft; denn vor allen Dingen ist die Ausdehnung einer schwachen Kochsalzlösung, wie die Normallösung, nicht kleiner, sondern größer als die des reinen Wassers, aus dem einfachen Grunde, weil sich die Ausdehnung des Kochsalzes nach der des Wassers richtet; auf der andern Seite kann aber auch jenes ½ Proc. Kochsalz in der Normallösung keine bedeutende Abweichung ihres Ausdehnungscoëfficienten von dem des Wassers bewirken. Gay-

Digitized by Google

Luſſac hätte ſelbſt faſt die Ausdehnung des Waſſers für die Normallöſung ſetzen können, vermindert um die des Glaſes, weil ſich ja auch die Pipette ausdehnt.

Was die von mir aus der Abhandlung: »over het zeewater« angeführten Verſuche betrifft, ſo können dieſelben auf keine ſo große Genauigkeit, als hier verlangt wird, Anſpruch machen. Ich habe ſie auch nur in der Abſicht gewählt, um das ſpec. Gewicht von Kochſalzlöſungen bei verſchiedenen Temperaturen, zum Gebrauche eines gläſernen Aräometers, kennen zu lehren. Da dieſe Verſuche durch Wägung mit einem birnförmigen Glaskölbchen, deſſen Ausdehnung nicht in Rechnung gebracht wurde, ausgeführt wurden, ſo will ich denſelben um ſo weniger eine genauere Betrachtung widmen, als dabei nur 4 Decimalſtellen beſtimmt ſind, und es für die genauere Kenntniß der Ausdehnung grade auf die 4. Decimale ankommt. Allein es herrſcht immerhin eine unverkennbare Uebereinſtimmung zwiſchen den Reſultaten dieſer Verſuche und denen von Depretz, Kopp und Pierre, woraus daher weiter hervorgeht, daß zwiſchen der Ausdehnung des Waſſers und einer ſehr verdünnten Kochſalzlöſung nur ein ſehr geringer Unterſchied ſein kann.

Bei 15 ° C. betrug das ſpec. Gewicht einer Miſchung von Meerwaſſer und reinem Waſſer, deren Ausdehnung bereits beſprochen wurde, 1,0089, während das ſpec. Gewicht der Normallöſung bei 15 ° C. = 1,004.

Aus der angeführten Abhandlung S. 113 nehme ich noch nachfolgende Beſtimmungen hier auf, um nunmehr annähernd den Einfluß der Ausdehnung auf eine verdünnte

Digitized by Google

Kochsalzlösung (hier eine Mischung von Meerwasser mit reinem Wasser) kennen zu lernen:

	I. Spec. Gew.	II. Spec. Gew.	III. Spec. Gew.
5°	1,0182	1,0207	1,0289
10°	1,0177	1,0202	1,0284
15°	1,0171	1,0195	1,0274
20°	1,0161	1,0185	1,0264
25°	1,0151	1,0175	1,0252.

Von diesen Bestimmungen gilt die bereits gemachte Bemerkung, besonders, daß sie nur 4 Decimalstellen enthalten und daher die Ausdehnung nur in runden Zahlen veranschaulichen können. Ich habe sie aber trotzdem hier aufgenommen, um, in Verbindung mit den oben erwähnten Resultaten, nunmehr zu zeigen, wie falsch die Versuche von Gay-Lussac für Temperaturen unterhalb 15° C. sind. Zu dem Ende will ich die oben erwähnten Zahlen von Muncke und der Mischung aus Meerwasser und reinem Wasser, welche bei 15° C. ungefähr ein doppelt so großes spec. Gewicht als die Normallösung, nämlich 1,0089 zeigt, hier zusammenfassen:

Ausdehnung und Zusammenziehung durch Wärme, das Volumen bei 15° C. = 1 gesetzt, ausgedrückt in Tausendsteln:

bei 15°	Salzlösung. spec. Gew. 1,0089;	Salzlösung. spec. Gew. 1,0171;	Salzlösung. spec. Gew. 1,0195;	Salzlösung. spec. Gew. 1,0274;	Muncke. Meerwasser.
5°	1,0	1,1	1,2	1,5	1,47
10°	0,5	0,6	0,7	1,0	0,89
15°	0	0	0	0	0
20°	0,9	1,0	1,0	1,0	1,15
25°	1,9	2,0	2,0	2,2	2,53.

Digitized by Google

So weit das Geschichtliche. Es folgt daraus zur Genüge: 1) daß man, um auf $^1/_{5000}$ genau probiren zu können, eigentlich keiner neuen Versuche in Betreff des Einflusses der Temperatur auf die Normallösung mehr bedarf; 2) daß Alle, welche die Correctionstabelle von Gay-Lussac gebrauchten, bei allen Temperaturen unterhalb 15° C. beträchtliche Fehler begangen haben.

Ich glaubte diesen Punkt etwas genauer untersuchen zu müssen, weil alle oben genannten Resultate entweder zu diesem Zwecke nicht genau genug waren, oder nur die Ausdehnung der Flüssigkeit ausdrückten. Zum Gebrauche bei der Probirmethode aber müssen sie den Unterschied der Ausdehnung der Normallösung und der Pipette angeben. Letztere dehnt sich durch Wärme ebenso wie die erste aus. Die ausgedehntere Flüssigkeit enthält aber in demselben Maaßgefäße weniger Kochsalz. Wird aber das Maaßgefäß selbst größer, so enthält dasselbe auch, bei Ausdehnung der Flüssigkeit, wiederum eine größere Menge Kochsalz, weil eben das Maaß selbst größer geworden ist. Daher muß man wissen, wie groß die Ausdehnung der Flüssigkeit innerhalb der ausgedehnten Pipette ist.

Natürlich unterstelle ich dabei, daß Pipette und Normallösung sich auf gleicher Temperatur befinden; ist dies aber nicht der Fall, so ist keine Correction möglich.

Ich habe zu dieser Untersuchung ein großes Glasthermometer mit Normallösung gefüllt. Der Inhalt betrug bei 15° C. 95,15 CC. und die Thermometerröhre, worin die Ausdehnung vorgenommen wurde, hatte einen solchen Durchmesser, daß jeder Grad der Scala 0,0014353 CC.

Digitized by Google

ausdrückte. Das obere Ende dieses mit Normallösung gefüllten Thermometers war, um ein Verdampfen zu verhüten, verschlossen. — Auf diese Weise habe ich eine Reihe übereinstimmender Beobachtungen gemacht. Die Kugel tauchte in Wasser, während mit zwei gleichgehenden Thermometern beobachtet wurde; erst nach Verlauf von ½ Stunde wurde der Stand der Normallösung in der Röhre notirt, nachdem beide Thermometer in dem fortwährend in Bewegung erhaltenen Wasser denselben Stand eingenommen hatten.

Das Resultat war folgendes:

	Stand der Flüssigkeit, ausgedrückt in Theilen der Scala.	In CC.	Unterschied des Volumens der ganzen Masse in Tausendsteln:
5°	48	0,068894	0,724
10°	33,5	0,048083	0,505
15°	0	0	0
20°	50	0,071765	0,754
25°	118	0,169365	1,780.

Diese Resultate sind nun in dieser Gestalt brauchbar für die Silberprobe, und gewähren eine hinreichende Genauigkeit. Bringt man in denselben die Correctionen für die Ausdehnung des Glases an, so erhält man, unter Annahme einer linearen Ausdehnung des Glases für 100° C. $^1/_{1200}$, folgende, nahezu mit denen von Deprez, Kopp und Frankenheim gefundenen übereinstimmende Zahlen:

Digitized by Google

	Wahre Volumdifferenz der Normallösung in Tausendsteln.	Wahre Volumdifferenz des Wassers.		
		Kopp.	Depretz.	Frankenheim.
5°	0,96	0,81	0,87	0,84
10°	0,62	0,57	0,61	0,59
15°	0	0	0	0
20°	0,87	0,87	0,91	0,87
25°	2,06	2,02	2,05	1,98.

Für die Temperaturen von 10 und 20° C. ist die Uebereinstimmung meiner Versuche mit denen der anderen Beobachter in Betreff des Wassers hinlänglich genau. Bei 5° C. aber zeigt sich besonders ein Unterschied, und ich glaube ebenso wenig an den Resultaten von Depretz, Kopp und Frankenheim für reines Wasser, als an den meinigen, mehrmals mit demselben Erfolge mit Normallösung erhaltenen zweifeln zu dürfen. Meine Normallösung hatte ein spec. Gewicht von 1,004 und kann daher die Ausdehnbarkeit derselben nur wenig von der des Wassers verschieden sein. Allerdings könnte das Wasser in der Nähe der größten Dichtigkeit vielleicht eine Verschiedenheit zeigen. Aus diesem Grunde habe ich, um alle Unsicherheit zu beseitigen, den Punkt der größten Dichtigkeit der Normallösung bestimmt.

Bekanntlich liegt dieser Punkt für Wasser bei +4° C.; für Meerwasser fand Depretz denselben bei —3°,67; für eine Kochsalzlösung von 1,020 spec. Gewicht, bei — 1°,56; für eine Kochsalzlösung von 1,01 spec. Gew. bei +1°,87 C. liegend.

Wenn nun auch für die Normallösung von 1,004 spec.

Digitized by Google

Gewicht der Punkt der größten Dichtigkeit noch etwas tiefer als bei reinem Waſſer liegt, ſo muß doch der Unterſchied ihres Volumens von 10 bis 5° C. größer ſein, als bei dem Waſſer, und es ſchwindet ſomit alle Verſchiedenheit der Reſultate meiner Verſuche und derjenigen der drei anderen Beobachter (ſiehe vorige Seite), da ſämmtliche Differenzen in der Verſchiedenheit der beiden Flüſſigkeiten geſucht werden müſſen.

In der That liegt der Punkt der größten Dichtigkeit der Normallöſung tiefer, als bei Waſſer, und zwar zwiſchen + 2°,75 und 3° C. Ich habe ihn mittelſt des oben beſchriebenen Apparats gefunden, womit auch die anderen Beſtimmungen ausgeführt wurden.

Die Abweichung der Reſultate meiner Verſuche bei 5° C. wird daher zunächſt dadurch bedingt, daß die größten Dichtigkeiten der Normallöſung und des reinen Waſſers bei verſchiedenen Temperaturen liegen. Die Ausdehnung von 15 bis 25° C. und von 15 bis 5° C. für Waſſer und eine Kochſalzlöſung von 1,004 ſpec. Gewicht, welche nur 0,54141 Grm. Kochſalz in 100 CC. enthält, unterſcheiden ſich dagegen nur um 0,00008 und 0,00012 von den Reſultaten z. B. der Verſuche von Frankenheim.

Nach dieſer Auseinanderſetzung darf ich nunmehr folgende Tabelle, als der Wahrheit entſprechend, aufſtellen, vorausgeſetzt, daß Pipette und Normallöſung von gleicher Temperatur ſind.

Mehr- oder Mindergehalt derſelben Pipette, welche bis zu der Marke mit Normallöſung angefüllt iſt, ausgedrückt in Tauſendſtel-Theilen Silber:

Digitized by Google

Temp.	Temp.
5 °+0,725	15 °—0
6 °+0,7	16 °—0,125
7 °+0,65	17 °—0,25
8 °+0,6	18 °—0,4
9 °+0,55	19 °—0,55
10 °+0,50	20 °—0,75
11 °+0,425	21 °—0,95
12 °+0,35	22 °—1,15
13 °+0,25	23 °—1,35
14 °+0,125	24 °—1,55
15 °+0	25 °—1,775.

Hiermit ist jedoch die Sache noch nicht abgethan, und ich füge sogleich hinzu, daß ich diese Tabelle nicht für eine Correctionstabelle bei der Silberprobe will gelten lassen. Der Gegenstand erfordert noch eine nähere Prüfung. Zunächst folgende Bemerkung.

Als wahrscheinlichen Grund für die unterhalb 15 ° C. soviel zu niedrigen Gay-Lussac'schen Zahlen kann man vielleicht annehmen, daß er zwar die Normallösung auf die Temperaturen von 5 °, 10 °, 15 °, nicht aber auch zugleich seine Pipette gebracht hat, welche dreimal mit der Lösung gefüllt war. Betrug also z. B. die Temperatur seiner Pipette 15 ° C., so hat er seine bis unterhalb 15 ° abgekühlte Normallösung durch die Pipette erwärmt, und mußte aus diesem Grunde kleinere Unterschiede erhalten, als sie in Wirklichkeit bestehen.

Was mich besonders an den Gay-Lussac'schen Versuchen befremdet hat, ist der Umstand, daß man aus seinen

Digitized by Google

Zahlen, welche das Gewicht seiner Normallösung bei verschiedenen Temperaturen ausdrücken, schließen müßte, der Punkt der größten Dichtigkeit derselben liege bei +8° bis +9° C. Denn wir finden bei ihm:

Temp. C.	Gewicht der aus derselben Pipette ausgeflossenen Normallösung.	Temp. C.	Gewicht der aus derselben Pipette ausgeflossenen Normallösung.
4°	100,109	15°	100,099
5°	100,113	16°	100,090
6°	100,115	17°	100,078
7°	100,118	18°	100,065
8°	100,120	19°	100,053
9°	100,120	20°	100,039
10°	100,118	21°	100,021
11°	100,116	22°	100,001
12°	100,114	23°	99,983
13°	100,110	24°	99,964
14°	100,106	25°	99,944.

Es verdient ferner Beachtung, daß er für seine Normallösung ein Gewicht angiebt, welches dieselbe durchaus nicht besitzt; dasselbe beträgt nämlich, nach seiner Angabe, bei 15°C. etwas mehr als das des Wassers bei 4°C., und zwar auf 100 Grm. nur 99 Milligrm. mehr. Nun beträgt das spec. Gewicht der Normallösung bei 15°C. 1,004, d. h. bei dieser Temperatur wiegt die in einer Pipette bei 15° C. möglicherweise enthaltene Menge 100,4 Grm.; und Gay-Lussac giebt dafür die Zahl 100,099 Grm. Diese Differenz beträgt, in Silber ausgedrückt, 3 Milligrm.

Solche Beobachtungen sind keineswegs ohne Interesse;

Digitized by Google

denn wir können daraus entnehmen, wie weit nicht allein Gay-Luſſac, ſondern Jeder, der ſeine Anleitung befolgt hat, davon entfernt geblieben iſt, die Normallöſung in ein chemiſches Aequivalentverhältniß mit dem Silber zu bringen. Und ſelbſt für den Fall, daß er ſeine Normallöſung chemiſch genau bereitet hat, geſtatten uns die mitgetheilten Zahlen einen Rückſchluß auf die Beſchaffenheit ſeiner Pipette, indem dieſelbe in Bezug auf den Silbergehalt eine Abweichung von 3 Milligr. zuließ.

Es fragt ſich alſo ſchließlich, ob die S. 134 mitgetheilte Correctionstabelle auch in der That der Wahrheit entſpricht. Denn mag man auch den Unterſchied in der Ausdehnung der Normallöſung und der Pipette durch den Einfluß der Wärme mit einer für die Silberprobe vollkommen ausreichenden Genauigkeit kennen; mag auch ferner die Menge der bei 5° bis zu 25° C. innerhalb der Pipette befindlichen Normallöſung bekannt ſein: ſo folgt daraus noch keineswegs, daß beziehungsweiſe eine ebenſo große Menge derſelben ausfließt. Denn wer bürgt uns z. B. dafür, daß die Adhäſion der Flüſſigkeit an die Wandungen des Glaſes und der Flüſſigkeitstheilchen untereinander während des Ausfließens bei verſchiedenen Temperaturen nicht auch verſchieden iſt? Und wenn man auch gewiß nicht annehmen kann, daß dadurch zwiſchen 5 und 25° C. ſehr bedeutende Differenzen entſtehen können, ſo iſt die Sache doch von zu großer Wichtigkeit, um ſie nicht näher zu unterſuchen.

Wenn nämlich, wegen der größeren Dichtigkeit der Flüſſigkeit bei niedrigeren Temperaturen als 15° C., während

Digitized by Google

des Ausfließens mehr Normallösung an dem Glase adhärirt, als bei 15° C. der Temperatur, wobei die Pipette mit 100 CC. Wasser bezeichnet ist, dann müßte die Correction für Temperaturen unterhalb 15° C. kleiner werden, als auf S. 134 angegeben ist. Bleibt im Gegentheil bei höheren Temperaturen als 15° C. während des Ausfließens weniger Flüssigkeit an der Pipette haften, so müßten die S. 134 angegebenen Correctionen ebenfalls kleiner werden, als dort, blos in Beziehung auf die Ausdehnung der Flüssigkeit und des Glases, erwähnt wurde.

Es standen hier drei Wege offen, dieses genauer zu prüfen. Man konnte nämlich bei 5, 10, 15, 20 und 25° C. Normallösung durch die Pipette aufsaugen und ausfließen lassen, und a) die ausgeflossene Menge wiegen; b) die Pipette trocken und mit der bei den Versuchen darin zurückbleibenden Flüssigkeit wiegen, c) bei diesen Temperaturen mit reinem Silber Silberproben anstellen. Gay-Lussac bediente sich der ersten Methode und beobachtete sehr richtig, daß nur dadurch ein sicheres Resultat zu erhalten sei, wenn man die Untersuchung in derselben Weise anstellt, wie die Normallösung stets gebraucht wird.

Die Befolgung dieser drei Methoden bot durchaus keine Schwierigkeit; allein die erste macht die zweite zum Mindesten überflüssig. Es wurde daher Sorge getragen, daß sowohl die Pipette, als ihr Inhalt die genannten fünf Temperaturen erhielten. Dies geschah auf die Weise, daß die Pipette z. B. bei einer Temperatur des Zimmers von 14° C. mit Normallösung von 5° C. gefüllt wurde, und man die Flüssigkeit wiederholt so lange aus der Pipette ausfließen

Digitized by Google

ließ, bis in der ausfließenden Lösung keine Temperaturerhöhung mehr verursacht wurde, während man die Normallösung selbst auf 5° C. erhielt. Hierzu reichte ein sechsmaliges wiederholtes Füllen der Pipette hin. Hierauf wurde die Pipette, die während des Versuches mit den Händen nicht berührt werden darf, gefüllt, der Inhalt in ein Glas abgelassen und das Gewicht der ausgeflossenen Lösung bestimmt. Ganz ebenso wurde verfahren für Temperaturen oberhalb der Temperatur des umgebenden Raumes, und der Inhalt der Pipette immer erst dann gewogen, wenn nach wiederholtem Ausströmenlassen die zuerst ausfließenden Antheile das Thermometer nicht mehr erniedrigten.

In zwei Reihen von Versuchen erhielt ich folgende Resultate *):

Temp. der Pipette und Normallösung.	Mehr od. weniger betragende Mengen, in Tausendsteln, welche aus der Pipette ausgeflossen waren.		Mengen in Tausendsteln nach d. Unterschied. in d. Ausdehnung d. Normallösung u. des Glases (Tab. S. 134).	Correction nach Gay-Lussac.
	I.	II.		
5°	+0,55	0,57	+0,725	+0,1
10°	+0,40	0,44	+0,50	+0,2
15°	0	0	0	0
20°	−0,70	0,72	−0,75	−0,6
25°	−1,74	1,75	−1,775	−1,6.

Wir sehen also, daß in der That die Adhäsion der Flüssigkeit an das Glas, sowie der Flüssigkeitstheilchen unter

*) In dem Abschnitte v. d. Methode werde ich die Vorsichtsmaaßregeln näher angeben, die erforderlich sind, um mittelst der Pipette genaue Resultate zu erreichen.

Digitized by Google

einander einen wahrnehmbaren Einfluß ausübt, und daß man daher die S. 134 mitgetheilte Tabelle nicht gebrauchen darf. Die Differenzen sind kleiner; oberhalb 15° C. fand ich dieselben unbedeutender, als Gay-Lussac; allein unterhalb 15° C. üben sie einen Einfluß aus.

Um nun der technischen Anwendung einigermaaßen Rechnung zu tragen, kann folgende Tabelle gelten. Ich gebe dieselbe jedoch mit großer Vorsicht und Zurückhaltung, weil ich bezweifle, ob jede Sorte von Glas dieselbe Adhäsion auf dieselbe Flüssigkeit, bei einer und derselben Temperatur, ausübt, selbst wenn die Pipette, wie dies unumgänglich nöthig ist, sowie auch die Normallösung, absolut rein ist, damit stets eine gleiche Menge an dem Glase adhärire.

Correctionstabelle in Tausendsteln.

Temp. C.		Temp. C.	
5°	+0,55	15°	0
6°	+0,5	16°	−0,125
7°	+0,5	17°	−0,25
8°	+0,45	18°	−0,4
9°	+0,45	19°	−0,55
10°	+0,4	20°	−0,7
11°	+0,4	21°	−0,9
12°	+0,3	22°	−1,1
13°	+0,25	23°	−1,3
14°	+0,125	24°	−1,525
15°	0.	25°	−1,75.

Wie man sieht, liegt der Unterschied besonders unterhalb 15° C., jedoch auch oberhalb dieser Temperatur.

Digitized by Google

Mittelſt dieſer Tabelle iſt es nun möglich, in Betreff der Temperatur der Normallöſung, inſofern dieſelbe chemiſch rein iſt, und das Glas im Innern keine Spur von Unreinlichkeit enthält, innerhalb der Grenzen von $^1/_{10,000}$ genau zu arbeiten. — Bei einer unreinen Pipette, d. h. hier eine ſolche, deren innere Fläche nicht überall eine gleiche Adhäſion gegen die Flüſſigkeit zeigt, ſowie bei Anwendung einer aus gewöhnlichem Kochſalze und Waſſer bereiteten Normallöſung kann man füglich von jeder Correction abſehen, aber auch keine größere Genauigkeit als bis zu $^1/_{2000}$ erwarten.

Zum Schluſſe habe ich, um den praktiſchen Zweck dieſer Darlegung recht deutlich zu zeigen, eine ſorgfältige Silberprobe bei den fünf beſprochenen Temperaturen ausgeführt, und zwar mit einer und derſelben Normallöſung, welche, ſowie auch die Pipette, auf jene Temperaturen gebracht wurde, während die Temperatur der Luft 14 ° C. betrug.

Zu dem Ende wog ich fünfmal 1 Grm. Silber, und ſetzte, nachdem ſich daſſelbe in Salpeterſäure gelöſt hatte, zu jeder Probe 100 CC. Normallöſung, welche vorher abgekühlt oder erwärmt wurde auf 5, 10, 15, 20 und 25 °, und alsdann mit derſelben Pipette, wie S. 139 erwähnt iſt, gemeſſen wurde. Die Verſuche wurden ſodann mit Zehntellöſung bei der Lufttemperatur von 14 ° C. beendigt, welche Temperatur daher alle fünf Flaſchen annahmen. Nachdem die Proben ſämmtlich auf den neutralen Punkt (S. 39) gebracht waren, ergaben ſich folgende Reſultate:

Digitized by Google

Temp. C.	Gefunden an Silber.	Differenz durch d. Temp.; Diff. d. Normallösung.	Die Correctionstabelle (S. 139) ergiebt.
5°	1000,4	+0,4	+0,55
10°	1000,4	+0,4	+0,4
15°	1000	0	0
20°	999,15	—0,85	—0,7
25°	998,25	—1,75	—1,75.

Diese Resultate hätten für die Temperaturen von 20 und 25° C., bei Wiederholung der Versuche, sehr leicht eine genauere Uebereinstimmung mit der aufgestellten Correctionstabelle zeigen können; allein ausgesuchte Resultate haben keinen besondern Werth. Aus dem Mitgetheilten überzeugt man sich übrigens hinlänglich von dem Werthe der vorhin aufgestellten Correctionstabelle.

Ich hoffe, daß Niemand der Ansicht sein wird, ich habe mich bei diesem Punkte zu lange aufgehalten. Resultate eines Naturforschers, wie Gay-Lussac, darf man nicht mit einem Federstriche verwerfen, wenn man dieselben nicht für richtig hält. — Die Hochachtung vor Personen muß sich in dem Werthe aussprechen, welchen man ihren Resultaten beilegt; und findet man Etwas anders, so prüfe und zeige man dies ausführlich.

Digitized by Google

Neuntes Kapitel.

Wichtigkeit einer Controle.

Als Controle bei dem Probiren des Silbers dient 1 Grm. chemisch reines Silber oder ein bis zwei Milligramm mehr, welche auf dieselbe Weise behandelt werden wie das zu untersuchende Silber und zwar zu derselben Zeit und unter denselben Einflüssen.

Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß selbst dann noch eine Controle erforderlich ist, wenn man über den durch 100 CC. der Normalkochsalzlösung und die noch fehlenden CC. der Zehntellösung ausgedrückten Silbergehalt glaubt sicher zu sein. Auch bei der größten Sorgfalt kann doch möglicherweise, ohne Wissen und Willen, irgend eine Veränderung eingetreten sein. Durch die Controle entdeckt man dieselbe. Ja noch viel mehr; die Controle sagt uns, wie Alles grade in demselben Augenblicke steht, und giebt somit einen Maaßstab ab, womit man unter den grade obwaltenden Umständen Alles messen kann, was eben verlangt wird, nämlich den Silbergehalt der zu untersuchenden Substanzen.

Bedenken wir indeß weiter, daß wir der Normalkochsalzlösung durchaus nicht den Charakter der Unveränderlichkeit beilegen können, so wird die Bedeutung einer Controle noch erhöht, sodaß man, wenigstens wo es sich um Genauigkeit handelt, behaupten darf, daß auf die Controle, als Grundstütze, Alles ankommt.

Wenn man nun das chemisch reine Silber unter denselben

den Umständen behandelt, wie die zu untersuchende Legirung, so verwende man ganz besondere Sorgfalt auf den ganzen Verlauf der Operation, und beobachte genau die Grenzen aller Erscheinungen, welche man hervorruft.

In Betreff der Wichtigkeit einer solchen Probe kann ich keineswegs die Meinung theilen, daß eine einzige bei der Silberprobe hinreichend sei, ebenso wenig, wie man sich bei der Rechtspflege mit einer einzigen Controle begnügt. Die von uns Menschen bei Untersuchungen zu Tage geförderten Resultate schließen häufig so viele Unwahrheiten in sich, daß wir allen Grund haben, uns mit einer einzigen Controle nicht zu begnügen. Meiner Ansicht nach sind zwei Controlversuche bei einer jeden Silberprobe unbedingt nöthig, um hinlängliche Sicherheit über deren Richtigkeit zu haben.

Ist man vielfach mit der Ausführung von Silberproben überladen, so kann man bei der Fällung mit Kochsalz bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages, was bei dem Aufsuchen des neutralen Punktes immer vorkommt, die Controlversuche bei jeder Probe näher untersuchen, und sich also selbst eine Correctionstabelle für Einflüsse der Temperaturen verschaffen, die wiederum an Genauigkeit Nichts zu wünschen übrig lassen. Zu gleicher Zeit hat man damit stets eine fortlaufende Controle über die Reinheit des Feinsilbers.

Hat man z. B. alle Proben von Feinsilber sowie von Legirungen durch Kochsalz bis zur äußersten Grenze gebracht, so titrirt man die Controllösung wieder mit Zehntelsilberlösung zurück bis an die Grenze eines sichtbaren

Digitized by Google

Niederschlages. Auf diese Weise erfährt man zugleich, wie viel reines Silber man verbraucht, worüber man nach der ersten Methode keinen Aufschluß erhält.

Wenn Leute, die in der Lage sind, viele Silberproben ausführen zu müssen, das hier Mitgetheilte aufgreifen und weiter verfolgen würden, so könnten dadurch sicherlich noch manche bis jetzt unbekannte Erscheinungen zu Tage gefördert werden. — Jedenfalls hat man auf diese Weise eine fortwährende Controle der Normallösung und des Feinsilbers, und erfährt, wieviel Normallösung die Pipette bei verschiedenen Temperaturen zurückzuhalten im Stande ist. Und die damit verbundene Mühe ist gering.

Gay-Lussac (l. c. p. 31) versteht unter der Controle etwas Anderes. Bei ihm bedeutet Controle jenes 1 Grm. Feinsilber, welches zur Bestimmung der Stärke der Normallösung dient. In dem Sinne, welchen wir damit verbinden, ist dasselbe eine Controle für den Silbergehalt der gleichzeitig untersuchten Silberlegirungen.

Unerklärlich bleibt es, wie Gay-Lussac ohne jede Controle zu arbeiten empfehlen konnte, allein gestützt auf die ein für allemal festgestellte Zusammensetzung der Normallösung und seine Correctionstabelle. Ohne Controle ist die Probirmethode Nichts weniger als zuverlässig. Ich vermuthe, daß ihn die Schwierigkeit, chemisch reines Silber zu erhalten, dazu veranlaßt hat. Er giebt an, nach seiner Methode das Silber nur in einer Reinheit von 999 bis 1000 (l. c. p. 48) zu erhalten. Dies ist also eine Unsicherheit von $^1/_{1000}$.

Endlich ist es auch nicht genug, wenn man viele

Digitized by Google

Silberproben an demſelben Tage auszuführen hat, nur zu Anfang einen oder einige Controlverſuche anzuſtellen und dieſe dann für den ganzen Tag gelten zu laſſen; es ſind vielmehr bei Temperaturveränderungen der Normallöſung ſowie der Probeflaſchen jedesmal neue Controlen nöthig. Wer da meint, daß eine oder zwei Controlen für einen ganzen Tag ausreichend ſeien, kann ſie ebenſo gut auch für eine ganze Woche gelten laſſen, oder hat überhaupt gar keine nöthig; beſonders im Winter, wenn die Temperatur des Zimmers bald höher, bald niedriger iſt.

Zehntes Kapitel.

Fremde Metalle in Silberlegirungen.

Nach Gay-Luſſac (Ann. de chim. et de phys. T. 58, p. 223) iſt Queckſilber das einzige Metall, welches bei der Silberprobe auf naſſem Wege einen ſtörenden Einfluß äußert. Eiſen, Zink, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt und Wismuth wirken nach ſeiner Erfahrung nicht nachtheilig. Ebenſo wenig hatte er von dem Queckſilber einen nachtheiligen Einfluß erwartet, weil es eine ſehr leicht lösliche Chlorverbindung bildet.

Wenn dies wahr iſt, dann müßten vor allen Dingen die Nitrate aller übrigen Metalle außer dem Queckſilber kein großes Löſungsvermögen für Chlorſilber beſitzen. Wirken ſie aber dennoch löſend auf das Chlorſilber, ſo ſtören ſie das Reſultat ebenſo gut, als dies bei ſalpeterſaurem Natron

Digitized by Google

im Kleinen der Fall ist. Wenn der Ausspruch Gay-Lussac's wahr ist, so müßten ferner von diesen sämmtlichen Metallen keine Chlorverbindungen bei der Silberprobe gebildet werden können. Das Wismuth, unter anderen, liefert jedoch durchaus keine Bestätigung dieser Ansicht.

Der Metalle, welche in Legirungen mit Silber vorkommen können, sind sehr viele.

Mit Zink läßt sich Silber legiren; so geben z. B. 2 Thle. Zink und 1 Thl. Silber eine weiße, feinkörnige Legirung. Eine Legirung von 4 Thln. Silber und 1 Thl. Zink bildet das Doppler'sche Spiegelmetall (Dingler, Polyt. Journ. Bd. 94, S. 245).

Eisen. Nach Coulomb ist das Silber im Stande, nur $\frac{1}{150}$ Eisen aufzunehmen. Rinman ist es jedoch gelungen, 5 Thle. Silber mit 1 Thl. Eisen zusammenzuschmelzen; die so erhaltene Legirung ist viel härter als Silber, ohne jedoch von dessen Geschmeidigkeit etwas verloren zu haben.

Nickel bildet mit Silber eine geschmeidige Legirung.

Mit Kobalt läßt es sich nur schwierig verbinden.

Zinn bildet mit Silber harte und spröde Legirungen; kleine Mengen Zinn wirken selbst nachtheilig. 1 Thl. Zinn kann mit 4 Thln. Silber eine harte, und gleiche Theile beider eine so harte Legirung bilden, daß sie sich nur schwierig feilen läßt.

Blei verbindet sich in verschiedenen Verhältnissen mit Silber; kleine Mengen Blei finden sich in dem durch Cupellation gereinigten Silber.

Digitized by Google

Wismuth bildet mit Silber eine spröde, gefärbte Legirung.

Mit Kupfer läßt sich das Silber in jedem Verhältnisse legiren.

Von den genannten Metallen, sowie auch von noch anderen, wie z. B. Arsenik, Antimon, Cadmium, Gold, Platin, Palladium u. s. w. können sich Spuren in dem auf nassem Wege zu untersuchenden Silber vorfinden.

Diese Metalle glaubte ich soviel wie möglich in ihren Verbindungen mit Silber auf nassem Wege untersuchen zu müssen, da mir dies zu meiner Aufgabe zu gehören schien. Ich habe mich hierbei an die folgenden drei Regeln gehalten: 1) Die Methode auf nassem Wege darf in keinem Falle umgangen werden; 2) die einfachste Methode zur Beseitigung des störenden Einflusses anderer Metalle ist allein empfehlenswerth; 3) die Genauigkeit darf jedoch unter keiner Bedingung leiden*).

Ich habe außer der Methode, die Mengen des mit anderen Metallen legirten Silbers zu bestimmen, auch gleichzeitig in der Kürze eine allgemeine Anleitung zur Abscheidung der fremden Metalle hier aufgenommen. Wie man diese Metalle findet und ihrer Menge nach bestimmt, bedurfte hier keiner besondern Erwähnung. Ich verweise in diesem Betreff auf die „Analytische Chemie von H. Rose", worin man über Alles Aufschluß finden wird, was

*) Die äußerste Genauigkeit, welche man nach dieser Methode ohne Schwierigkeit erzielen kann, wird unmöglich, sobald man filtriren und abdampfen muß.

Digitized by Google

außerdem noch zum Probiren des Silbers zu wissen nöthig ist.

Liquation*).

Die Metalle verbinden sich zwar nach chemischen Verhältnissen unter einander, allein diese Verbindungen können in einem Ueberschusse eines der anwesenden Metalle vertheilt sein. Diese Vertheilung ist aber unregelmäßig. Besonders hat Levol in Ann. de chim. et de phys. 3me série, T. 31, p. 193 u. T. 39, p. 163 die wichtige Erscheinung, daß sich so schwierig eine gleichmäßige Legirung von Silber und Kupfer erhalten läßt, ausführlich untersucht.

Diese sogenannte Liquation findet sich nicht blos in Legirungen mit niedrigem Silbergehalte; sie läßt sich sogar noch sehr gut in fast reinem Silber, z. B. in dem von $^{997}/_{1000}$ nachweisen, wie aus folgenden, nach der zweiten Methode (S. 94) ausgeführten Silberproben hervorgeht.

Aus zwei Barren Silber wurden aus jeder drei Stückchen aus der Oberfläche und ebenso viele aus der Unterfläche herausgeschnitten, und der Untersuchung unterworfen. Diese Proben beziehen sich auf einen Fall, wo der Feingehalt verschieden gefunden war. Es ergab sich ein Feingehalt auf 1000 Thle.:

---

*) Anmerkung des Uebersetzers: Die meisten aus Kupfer und Silber bestehenden Legirungen zeigen in ihrer Zusammensetzung eine ungleichartige Beschaffenheit, je nachdem man Theile von der oberen Fläche, aus dem Centrum oder von der unteren Fläche untersucht. Diese Ungleichartigkeit bezeichnet Mulder mit dem Ausdrucke: Liquation (Liquatie).

Digitized by Google

A. Oben	1) 996,98		B. Oben	1) 996,51	
	2) 996,76	996,89		2) 996,66	996,64
	3) 996,92			3) 996,76	
Unten	1) 996,76		Unten	1) 996,27	
	2) 996,68	996,65		2) 996,51	996,43
	3) 996,51			3) 996,51	
Im Mittel	996,77		Im Mittel	996,54.	

Der Unterſchied zwiſchen den drei Stückchen aus der oberen Fläche von A und B, ſowie zwiſchen den drei aus der unteren Fläche von A und B iſt unbedeutend, ſo daß hier möglicherweiſe die Liquation und Abweichungen in den Proben ſelbſt zuſammengewirkt haben könnten. Allein das im Mittel aus den drei Proben von A und B oben und unten ſich ergebende Reſultat zeigt doch deutlich, daß oben mehr Silber, unten mehr Kupfer enthalten iſt.

Es kann natürlich nicht in meiner Abſicht liegen, die Geſchichte der Liquation hier weitläufig zu behandeln, da ich zu den von Levol in dieſer Richtung mitgetheilten Thatſachen nichts Neues mehr hinzufügen kann. Ich will vielmehr nur auf die Nothwendigkeit aufmerkſam machen, von allen aus Silber und Kupfer beſtehenden Legirungen entweder von demſelben Stücke mehrere Proben zu machen, oder von verſchiedenen Theilen deſſelben Stückes gleiche Mengen zuſammen in Unterſuchung zu nehmen, damit man auf dieſe Weiſe die mittlere Zuſammenſetzung der Legirung erfährt. Es iſt dies um ſo nöthiger, als die oben mitgetheilten Reſultate von zwei Barren von $^{997}/_{1000}$ eine ſehr wahrnehmbare Liquation erkennen laſſen, und Pelouze (Traité 2me édit. T. 3, p. 328) ſagt: »elles (ces différences)

Digitized by Google

deviennent très rares et presque insensibles dans les lingots provenants des ateliers d'affinage«.

Eine Legirung von Levol zeigt, selbst bei einer großen Menge Silber, $^{718,93}/_{1000}$, keine Liquation; es ist dies eine chemische Verbindung von Silber und Kupfer, nach der Formel $Ag_8\ Cu_4$.

Schon zu Ende des vorigen Jahrhunderts kannte man diese Erscheinung mit ziemlicher Sicherheit, allein erst 1823 wurde dieselbe unter D'Arcet's Leitung einer genauen Untersuchung unterworfen. Man führte die Untersuchung durch Cupellation aus und beging also alle dieser Methode anhaftenden Fehler. Das Ergebniß derselben war, daß gegossene Stücke einer aus Kupfer und Silber bestehenden Legirung im Innern und auf der außwendigen Fläche eine verschiedene Zusammensetzung haben, und zwar stellte sich heraus, daß bei hohem Silbergehalte das Innere reicher, bei niedrigem Silbergehalte dagegen ärmer an Silber ist. Bei den nach Außen gelegenen Theilen findet das Umgekehrte statt.

Je kleiner die Stücke sind, desto weniger tritt dieser Unterschied hervor. Will man daher die richtige Zusammensetzung einer Legirung genau kennen lernen, so ist es am besten, während des Schmelzens ein Theilchen der Legirung aus dem Tiegel zu nehmen und dieses zur Probe zu verwenden.

Levol hat eine Menge von Kupfer- und Silberlegirungen von sehr verschiedener Zusammensetzung auf nassem Wege probirt. Sie waren alle in geschlossenen eisernen Formen gegossen, weshalb eine zu starke Abkühlung an der Oberfläche nicht stattfinden konnte, wodurch die Trennung

Digitized by Google

würde befördert worden sein. Die Formen waren hohle Kugeln oder Würfel mit aufgesetztem Kegel, dessen Spitze nach unten gerichtet war, und welcher den letzten Antheil der eingegossenen Masse, sowie den beim Abkühlen in die Höhe steigenden Antheil enthielt. Indem Levol diese Massen in verticaler Richtung durchsägte, war es ihm möglich, von allen Theilen der Figur Proben zu untersuchen, sowohl aus der Mitte, als von der Peripherie und aus dem Kegelstück.

Die Würfel und Kugeln, das Kegelstück abgerechnet, wogen 600 — 700 Grm. Die Würfel hatten eine Höhe von 42^{mm}, der Kegel eine Länge von 50^{mm} und einen Durchmesser unten von 8^{mm}, oben von 17^{mm}. — Die Kugeln hatten einen Durchmesser von 50^{mm} und das zugehörige Kegelstück eine Länge von 50^{mm} und einen Durchmesser oben von 21^{mm} und unten von 12^{mm}.

Er hat meistens Legirungen von Kupfer und Silber untersucht, welche nach Aequivalentgewichten zusammengesetzt waren; doch befinden sich darunter auch einige von $^{900}/_{1000}$ und $^{950}/_{1000}$, weil erstere die Zusammensetzung der französischen Münze und die andere die der gebräuchlichen Silbergeräthe ausdrückt.

Von einer jeden Legirung hat er eine Tiegelprobe ausgeführt, d. h. ein Theilchen untersucht, welches aus der geschmolzenen und tüchtig umgerührten Masse herausgenommen war und daher die mittlere Zusammensetzung ausdrücken mußte.

Ich lasse hier eine gedrängte Uebersicht seiner Resultate folgen.

Digitized by Google

	Berechnet.	Tiegelprobe.	Mittelpunkt.	Oben.	Unten.	Außwend.	Inwend. außerhalb d. Centr. u. damit gleich.	Inwend. außerhalb d. Centr. höher.	Inwend. außerhalb d. Centr. tiefer.
Ag Cu Würfel (Silber) . . .	773,3	773,15	783,18	771,05	772,10				
Ag Cu Kugel	773,3	774,175	785,95			772,90	775,60		
Ag Cu_2 Kugel	630,35	631,925	619,00			633,30	631,40		
Ag_2 Cu_3 Kugel	694,50	693,70	693,71			693,34	693,75		
Dieselbe umgeschmolzen. . . .			693,80			694,45		690,35	696,90
Ag_3 Cu_5 Kugel	671,73	672,9	671,90			673,90		671,90	673,25
Ag_3 Cu_4 Kugel	718,93	718,32	718,13			718,06		718,13	718,13
Dieselbe umgeschmolzen . . .		720,925	721,60			721,30		721,60	721,30
Ag_3 Cu Kugel	872	873	881,78			872,60		875,00	875,30
950 Silber, 50 Kupfer, Würfel		947	950,00	946,5	947,4				
Dieselbe umgeschmolzen, Kugel		948,39	950			947,9			
900 Silber, 100 Kupfer, Kugel		901,34	907,31			898,87	901,34		
Dieselbe umgeschmolzen, Würfel		903,13	909,50	900,44	900,44			902,46	903,81.

Digitized by Google

Ich muß hier noch hinzufügen, daß auch Levol einen Silberbarren unterſucht hat, aus welchem 40-Frankenſtücke geſchnitten waren, und deſſen Länge vor dem Plätten 50^{ctm}, nach dem Plätten $1^{m},70$ betrug. Er hat ſämmtliche 40 Stück unterſucht. Der Feingehalt hätte 900 fein müſſen. Das 1ſte Stück von oben an ergab = 900,44; das 10te = 898,87; das 20ſte = 898,65; das 30ſte = 898,43; das 40ſte = 897,30. Die 40 Analyſen ergaben demnach im Mittel 898,9. Zwiſchen dem oberen und unteren Ende beſteht daher eine Differenz von 3,14 Tauſendſteln.

Aus den mitgetheilten Reſultaten geht hervor:

1) Daß die Legirung $Ag_3 Cu_4$, deren Feingehalt $^{718,93}/_{1000}$ iſt, die unter dem Namen Liquation bekannte Erſcheinung gar nicht oder nur in unmerklichem Grade zeigt. Sie ſcheint demnach die beſtändigſte chemiſche Verbindung zu ſein.

2) Daß bei allen andern Legirungen aus Kupfer und Silber verſchiedene Theile einen andern Gehalt beſitzen. Sie müſſen daher als Gemenge der genannten Legirung, entweder mit Silber, bei höherem Feingehalte, oder mit Kupfer, bei niedrigerem Feingehalte, betrachtet werden.

a. Bei Kugeln und Würfeln der Legirungen aus gleichen Theilen Kupfer und Silber, Ag Cu, und 2 Thln. Silber auf 1 Thl. Kupfer, $Ag_2 Cu$, hat das Centrum den höchſten, bei der Legirung von 1 Aeq. Silber und 2 Aeq. Kupfer, $Ag Cu_2$, dagegen den niedrigſten Feingehalt. Sie geben alle drei eine ſehr ungleichmäßige Legirung. Die äußeren Theile enthalten bei der Legirung Ag Cu am wenigſten, bei $Ag Cu_2$ am meiſten Silber.

Digitized by Google

b. Bei Ag Cu und Ag Cu_2 ſind die oberen Theile ärmer, die unterſten reicher an Silber.

c. Ag_2 Cu_3 iſt eine ziemlich gleichartige Legirung; die Legirung Ag_3 Cu_4 iſt indeſſen noch viel gleichartiger in ihrer Zuſammenſetzung.

d. Bei der Legirung von $^{900}/_{1000}$ und $^{950}/_{1000}$ iſt der Feingehalt des Centrums am höchſten.

Daſſelbe Reſultat, welches Levol mit den genannten Barren erhielt, daß nämlich das obere Ende einen höheren Feingehalt beſitzt, fand er auch in vielen Fällen bei Unterſuchung des oben an die Kugeln oder Würfel angegoſſenen Kopfſtückes. So ergab z. B. dieſes Stück bei der Legirung von $^{900}/_{1000}$, deren Tiegelprobe 901,34 ergeben hatte, an der Kugel oben 902,01, während er für das Kopfſtück des Würfels oben 901,56 fand. Daſſelbe Kegelſtück hatte in $^1/_3$ der Höhe von oben 904,26, während die Tiegelprobe 903,13 ergeben hatte.

Die gleichartige Zuſammenſetzung der Legirung Ag_3 Cu_4 fand Levol außerdem noch an den Barren derſelben, ſowie in vielen andern Fällen beſtätigt.

In ſeiner zweiten Abhandlung (l. c.) behandelt Levol die Legirungen von Silber mit Gold, ſowie noch andere Legirungen. Die Legirung aus 2 Aeq. Gold mit 1 Aeq. Silber, Au_2 Ag, iſt durchaus homogen; ebenſo auch die Legirungen aus gleichen Aequivalenten beider, Au Ag, und 1 Aeq. Gold und 2 Aeq. Silber, Au Ag_2, von denen die erſte einen Gehalt von 645, die zweite von 480 und die dritte von 312,5 beſitzt. Eine gleichfalls homogene Legirung iſt die aus 1 Aeq. Gold und 10 Aeq. Silber beſtehende, Au Ag_{10}, mit einem Goldgehalte von $^{83,4}/_{1000}$.

Digitized by Google

Die andern von Levol besprochenen Legirungen übergehe ich mit Stillschweigen, da sie aus Gold und Kupfer und aus Silber und Blei bestehen.

An der holländischen Hauptmünze, welche in 1000 Thln. 945±1,5 Silber enthält, beobachtet man die Erscheinung der Liquation in hohem Grade. Wie sich die Zusammensetzung an verschiedenen Punkten der Zaine herausstellt, läßt sich mehr oder weniger aus den Versuchen von Levol ersehen. Ich muß mich hier auf die Angabe des Unterschiedes in den geprägten Münzen beschränken.

Die Zaine zeigen an den Kanten einen geringeren, in der Mitte einen höheren Feingehalt. Bei den runden Stücken, wie sie im Verkehre vorkommen, sind keine Merkmale sichtbar, an denen man im Stande wäre, zu erkennen, welche Theile dem Rande der Zaine angehörten. Schneidet man jedoch aus der Peripherie z. B eines 2½-Guldenstückes 8 regelmäßige Theile heraus, so kann man durch das Probiren derselben sehr leicht bestimmen, aus welcher Gegend des Zaines das Stück herrührt. An irgend einer Stelle läuft die ehemalige Axe desselben quer durch das Stück. An dieser Axe findet sich der höchste, und an der Peripherie des Stückes, rechtwinkelig darüber, der niedrigste Feingehalt. Zwischen beiden liegt der mittlere Gehalt.

Man kann auf diese Weise in demselben 2½-Guldenstücke mit Leichtigkeit einen Unterschied von 1,5 bis 1,7 Tausendstel Silber finden. Wenn also das Theilchen mit dem niedrigsten Feingehalte z. B. 944 ergiebt, so findet man an demselben Münzstücke andere Theilchen, deren Feingehalt 945,7 beträgt. Genau genommen finden sich in dem

Digitized by Google

ganzen Geldstücke keine zwei Theilchen, welche ganz denselben Silbergehalt besitzen.

Wenn wir nun für ganze Stücke, welche aus verschiedenen Stellen desselben Zaines geschlagen sind, dasselbe Verhalten anzunehmen berechtigt sind, welches Levol (S. 153) in Betreff der Fünffrankenstücke fand, wo er eine Differenz von 3,14 Tausendsteln beobachtete, so können wir ganz sicher zwischen verschiedenen Theilen verschiedener, aus demselben Zaine genommener Stücke einen Unterschied von 4,5 — 5 Tausendsteln annehmen.

Wahrscheinlich ist jedoch die Liquation bei 945 geringer als bei 900 Tausendsteln.

Das Einzige, was ich in dieser Hinsicht mitzutheilen im Stande bin, ist, daß ich in einem und demselben 2½-Guldenstücke folgende Differenzen fand:

	Höchste und niedrigste Diff. in dem Gehalte an zwei entgegengesetzten Seiten a und b d. Münze; die niedrigste = 0 gesetzt.		Centrum.
	a.	b.	
I.	0	0,49 Tausendstel.	1,72 Tausendstel.
II.	0	0,62 „	1,62 „

In I beträgt die Differenz zwischen der Mitte und dem einen Randstücke 1,7 Tausendstel, in II 1,6; allein zwischen den beiden gegenüberliegenden Randstücken finden wir sogar noch eine Differenz von 0,5 — 0,6 Tausendsteln.

In Betreff der Liquation hat man in der holländischen Münze nicht die beste Legirung gewählt. Indessen ist auch die Liquation nicht die einzige Richtschnur, nach welcher Gewicht und Gehalt von Münzen festgestellt werden müssen.

Digitized by Google

Silber und Kupfer.

Bei dem Probiren des Silbers handelt es sich meistens um Bestimmung der Menge des in der gegebenen Legirung mit dem Kupfer verbundenen Silbers. Das Kupfer wird aus dem Verluste bestimmt, oder selbst gar nicht einmal erwähnt. Man will eben nur die Menge des Silbers kennen lernen.

Besteht die Legirung blos aus Silber und Kupfer, so bedarf es kaum einer weitern Bemerkung, als daß man den Silbergehalt zuerst annähernd bestimmt (worüber später in dem Abschnitte „Methode") und hierauf soviel von der Legirung abwiegt, daß man in der Probe 1 Grm. Feinsilber oder auch etwas mehr hat. Enthält die Legirung z. B. 500 Thle. Kupfer und 500 Thle. Silber, so wiege man ab $500 : 1000 = 1000 : x$; $x = 2000$ Milligr.

Bei einem so großen Kupfergehalte lassen sich die letzten Spuren des Chlorsilberniederschlages wegen der blauen Farbe der Flüssigkeit nur schwierig erkennen (S. 102). Ein geringer Kupfergehalt der Lösung ist in dieser Hinsicht mehr vortheilhaft als nachtheilig.

Es bedarf wohl kaum der Bemerkung, daß bei einem beträchtlichen Kupfergehalte die Menge der zur Auflösung der Legirung erforderlichen Salpetersäure bisweilen etwas vermehrt werden muß. Ein geringer Ueberschuß schadet nicht (S. 102).

Fragen wir nun, ob man mit dieser Methode, das Silber auf nassem Wege zu probiren, auch sehr geringe Mengen von Kupfer und Silber auffinden kann? Kann man

Digitized by Google

dieſelbe auch z. B. bei Unterſuchung einer Kupferſorte anwenden, welche 10—15 Tauſendſtel Silber enthält? Allerdings; man wiege nur außer 1 Grm. des zu unterſuchenden Kupfers faſt noch 1 Grm. reines Silber ab, löſe beides zuſammen in Salpeterſäure auf und verfahre dann bei der Analyſe wie gewöhnlich. Angenommen, man hätte durch eine Annäherungsprobe $^{15}/_{1000}$ Silber in dem Kupfer gefunden, und daher 986 Milligr. reines Silber und 1 Grm. des zu unterſuchenden Metalles genommen, und dazu 1003,7 CC. Kochſalzlöſung nöthig gehabt (1000 Kochſalz = 1000 Silber); ſo würde der Geſammtgehalt des Silbers ebenſo Viel betragen. Das zu unterſuchende Kupfer würde demnach an Silber 1003,7 — 986 = 17,7 in 1000 Thln. enthalten.

Wie bereits erwähnt und durch den Verſuch S. 102 erwieſen wurde, wirkt die Gegenwart des Kupfers in keiner Weiſe nachtheilig bei der Silberbeſtimmung, außer daß bei ſehr hohem Kupfergehalte die größte Genauigkeit der Beobachtung durch die dunkele Farbe der Löſung etwas beeinträchtigt wird. Die Spur Chlorſilber, welche durch das ſalpeterſaure Kupferoxyd vielleicht aufgelöſt worden ſein könnte, übt keinen wahrnehmbaren Einfluß auf das Reſultat. — Handelt es ſich alſo blos darum, die Menge des Silbers kennen zu lernen, ſo iſt die gewöhnliche Probe, wie ſie auch bei dem Feinſilber in Anwendung kommt, vollkommen ausreichend. In den Fällen jedoch, wo man nicht ſicher weiß, ob die Legirung neben dem Kupfer noch ein anderes Metall enthält oder nicht, iſt eine genauere Unterſuchung erforderlich.

Digitized by Google

Die erste Bedingung ist hier, sowie überhaupt immer, daß man vor dem Zusatze des Kochsalzes auf die Auflösung der Legirung in Salpetersäure alle Sorgfalt verwendet. Ist ein Theil derselben ungelöst geblieben, so besteht der andere Theil der Legirung sicherlich nicht blos aus Kupfer.

Eine zweite Bemerkung bezieht sich auf die Beschaffenheit des flüssigen Inhaltes der Probeflasche nach beendigter Analyse. Die Untersuchung und Bestimmung des Kupfers in dieser Flüssigkeit wird nach beendigter Silberprobe vorgenommen. Man gieße die klare Flüssigkeit durch ein Filter, decantire das Chlorsilber wiederholt mit Wasser und filtrire die Flüssigkeit jedesmal ab. Dieses Filtrat darf bei einer nach der 1. oder 2. Methode richtig beendigten Probe kein Silber enthalten (S. 95). Hierauf dampfe man die Flüssigkeit ein und bringe das Ganze in ein Meßgefäß von etwa 50 CC. Inhalt, verwende einen Theil zur qualitativen Prüfung und den größeren behalte man zurück, um nöthigenfalls die Menge des Kupfers darin zu bestimmen.

Silber, Kupfer und Gold.

Enthält das Silber etwas Gold oder außerdem noch Kupfer, dann hat man bei der Probe auf folgende Weise zu verfahren. Ist die Menge des vorhandenen Goldes nur gering, so löst Salpetersäure die ganze Masse, ohne Zurücklassung des Goldes, auf. Beträgt jedoch die Menge des Goldes mehr als $^1/_6$ der Legirung, so findet eine vollständige Auflösung entweder nur träge, oder gar nicht statt, je nach der größeren oder geringeren Menge des Goldes. Man schmelzt alsdann zuvor so viel Silber ein, daß

Digitized by Google

die Menge des in der Legirung enthaltenen Goldes jedenfalls weniger als $\frac{1}{6}$ beträgt. — Das Einschmelzen des Silbers geschieht in einem Schmelztiegel, auf dessen Boden man, nach Gay-Lussac (l. c. p. 52), ein Blatt Papier gelegt hat; die Legirung und das Silber werden mit Borax bedeckt.

Die so zusammengeschmolzene Legirung wird in kochender Salpetersäure gelöst, und die Lösung, wie gewöhnlich, mit Kochsalz niedergeschlagen. Von der Gesammtmenge der verbrauchten Kochsalzlösung zieht man die dem eingeschmolzenen Silber entsprechende Quantität ab, worauf der Rest die in der Legirung enthaltene Menge des Silbers ausdrückt.

Wenn die Probe so weit beendigt ist, wäscht man das Chlorsilber, welches das Gold beigemengt enthält, tüchtig aus, um die Lösungen des salpetersauren Kupferoxydes und salpetersauren Natrons vollständig zu entfernen (siehe S. 157, Silber und Kupfer), löst dasselbe in Ammoniak und wiegt das zurückbleibende metallische Gold.

Hat das Chlorsilber durch das Licht bereits eine Veränderung erlitten, was leicht geschieht, so ist dem zurückbleibenden Golde etwas Silber beigemengt (S. 21). In diesem Falle muß man das Silber, nach der Behandlung mit Ammoniak, mittelst Salpetersäure ausziehen, bevor man das Gold wiegt.

Das Kupfer kann man, wenn es verlangt wird, aus dem Filtrate nebst Waschwasser von dem Chlorsilberniederschlage mittelst Traubenzucker nach der am a. O. mitgetheilten Methode bestimmen (Verslagen en mededeelingen der Kon. Acad. van Wetenschappen, deel 5).

Digitized by Google

In holländiſchen 2½-Guldenſtücken beobachtete ich bisweilen eine ſehr beträchtliche Menge Gold; ſo fand ich noch unlängſt in 100 Grm. neuen 2½-Guldenſtücken 0,053 Grm. Gold; alſo in 4 Stücken ½ Tauſendſtel — Auch die holländiſchen Guldenſtücke enthalten Gold.

Silber und Zinn.

Erwärmt man zinnhaltiges Silber in Salpeterſäure, ſo löſt ſich das Silber auf, während das Zinn als Zinnſäure ungelöſt zurückbleibt. Da dieſelbe durch Kochſalz während der Probe nicht angegriffen wird, ſo läßt ſich unſere Probirmethode auch in dieſem Falle anwenden, und würde inſofern ein gutes Reſultat liefern. Sobald aber das Zinn mehr als in Spuren vorhanden iſt, verſchwindet die helle Beſchaffenheit der Löſung, indem die Flocken des Chlorſilbers nicht im Stande ſind, die Zinnſäure vollſtändig aufzunehmen. In dieſem Falle thut man am beſten, nach dem Vorſchlage von Levol, dieſes zinnhaltige Silber in Schwefelſäure aufzulöſen (ſiehe Silber, Zinn und Gold).

Mascazzini empfiehlt (Polyt. Centr.-Bl. April 1857, S. 537), erſt etwas Salpeterſäure zur Oxydation der Metalle, und alsdann Schwefelſäure anzuwenden, wodurch dann alle freie Salpeterſäure ausgetrieben wird. Dieſer Rath iſt vortheilhaft; denn für's Erſte löſen ſich dann die Metalle leicht auf, und zweitens werden die Flaſchen nicht angegriffen, was bei Anwendung von bloßer Schwefelſäure leicht geſchieht.

Zur qualitativen oder quantitativen Beſtimmung des in dem Silber enthaltenen Zinnes filtrire man die ſalpeter-

Digitized by Google

ſaure Löſung einer neuen Menge der Legirung, nachdem man dieſelbe mit Waſſer verdünnt hat, wobei man die Zinnſäure auf dem Filtrum zurück behält.

Silber, Zinn und Gold.

Levol (Ann. de chim. et de phys. 3me série, T. 44, p. 347) hat auf die Schwierigkeiten aufmerkſam gemacht, mit denen man zu kämpfen hat, wenn in einer Legirung aus Silber und Gold auch gleichzeitig Zinn enthalten iſt. Bei der Auflöſung dieſer Legirung in Salpeterſäure entſteht der Caſſius'ſche Goldpurpur. Die Entſtehung dieſer Verbindung macht die Erkennung des Endes der Analyſe unſicher, weil die Flüſſigkeit nicht hell wird. Er empfiehlt, in dieſem Falle 25 Grm. Schwefelſäure anzuwenden, und nach erfolgter Auflöſung wie gewöhnlich zu verfahren. Hierbei kommt nun keine Salpeterſäure ins Spiel; die Probe geht gut von ſtatten und die Flüſſigkeit wird vollſtändig hell.

Die Vorſchrift von Levol läuft alſo darauf hinaus, daß man, wenn bei der Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure die Entſtehung des Caſſius'ſchen Goldpurpurs beobachtet wird, eine neue Quantität der Legirung abwiegt, und in Schwefelſäure auflöſt. Hierbei bleibt nun allerdings das Zinn mit dem Silber in der Schwefelſäure gelöſt und bei dem nachherigen Zuſatze von Kochſalz wird nur das Silber und nicht auch zugleich das Zinn niedergeſchlagen, ſodaß alſo in dieſer Beziehung die Probe ſehr einfach iſt.

Wir müſſen uns jedoch hierbei zwei Fragen beantworten.

Digitized by Google

Erſtens: können die Schwefelſäure und das gebildete ſchwefelſaure Natron auch etwas Chlorſilber auflöſen? und zweitens: wie beſtimmt man erforderlichen Falles die Menge des Zinnes und wie die des Goldes?

Ich beginne mit Beantwortung der letzteren Frage, und nehme an, man habe die Legirung von Silber, Zinn und Gold in chlorfreier Schwefelſäure aufgelöſt, und den Silbergehalt mittelſt Kochſalzlöſung bereits beſtimmt. Es bleibt alsdann das Zinn gelöſt, während das Gold mit dem Chlorſilber niedergeſchlagen wird. Hierauf bringe man, nach S. 159, zuerſt die Flüſſigkeit und zuletzt das Chlorſilber auf ein Filtrum, waſche mit Waſſer tüchtig aus, löſe das Chlorſilber in Ammoniak auf und waſche den Rückſtand gut mit Waſſer ab. Dieſen letzteren behandele man, zur Entfernung etwa vorhandenen Silbers, mit Salpeterſäure (S. 21), hierauf mit Waſſer, trockene das Filtrum, verbrenne daſſelbe und beſtimme das Gewicht des Goldes. In dem Filtrate und Waſchwaſſer des Chlorſilberniederſchlages befindet ſich die ganze Menge des Zinnes. Zur Beſtimmung deſſelben bindet man die überſchüſſige Schwefelſäure an ein Alkali und fällt das Zinn durch Schwefelwaſſerſtoff.

Zur Unterſuchung des Einfluſſes der Schwefelſäure auf die Menge des Silbers wurde 1 Grm. reines Silber und 0,15 Grm. reines Zinn abgewogen und in chlorfreier Schwefelſäure aufgelöſt. Die auf gewöhnliche Weiſe ausgeführte Silberprobe ergab 1000, und die Controle ebenfalls 1000. Die Schwefelſäure hat demnach keinen Einfluß

Digitized by Google

auf das Resultat gehabt *). Die Menge der Schwefelsäure konnte nicht bestimmt werden, weil während des Auflösens ein Theil verdampfte; allein nach einer ungefähren Schätzung enthielt die Flasche nach erfolgter vollständiger Auflösung reichlich 10 CC. concentrirte Schwefelsäure.

Die Flüssigkeit war während der Probe etwas weniger hell, ohne daß jedoch diese Trübung einen störenden Einfluß auf die Erkennung der letzten Spuren des Niederschlages gehabt hätte.

Ich füge noch hinzu, daß man zu Auflösungen in concentrirter Schwefelsäure nicht die besten Probeflaschen verwenden darf, da dieselben auf dem Boden angegriffen werden.

Silber und Antimon.

Diese beiden Metalle lassen sich in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen und bilden eine weiße, schmelzbare, krystallisirbare Legirung, welche durch Erhitzen zum großen Theile von dem Antimon befreit werden kann, aber ohne lange andauerndes Schmelzen stets Antimon zurückhält.

Das Antimon verhält sich gegen Salpetersäure wie das Zinn, indem es oxydirt wird und als Antimonoxyd zurückbleibt, meistens gemengt mit antimoniger Säure. — Man hat also hierbei dieselben Uebelstände, wie bei dem Zinn, ohne daß jedoch Schwefelsäure dieselben Dienste dabei leistet.

---

*) Bei dieser und allen nachfolgenden Proben titrirte ich stets mit Tropfen der Zehntelkochsalzlösung aufwärts nach der 2. Methode (S. 94); gegen das Ende setzte ich immer 2 und 2 Tropfen auf einmal hinzu. Die zwei letzten, sowie einer der vorletzten wurden nicht gerechnet. Die Unsicherheit betrug dann $^1/_{20000}$. — Jedesmal wurden zwei Controlversuche ausgeführt.

Digitized by Google

Ich habe mich mit Vortheil der Weinsteinsäure bedient. Man löst das antimonhaltige Silber in Salpetersäure auf, setzt nach dem Abkühlen chlorfreie Weinsteinsäure hinzu, und verfährt bei dem Probiren wie gewöhnlich. Die Weinsteinsäure löst das Antimonoxyd auf und macht es gegen Kochsalz indifferent.

Bei dieser Behandlung erhielt ich bei Anwendung von 1 Grm. Silber und 0,13 Grm. Antimon, nach Zusatz von 5 Grm. Weinsteinsäure 999,125 Silber; die Controle ergab 1000. — Woher die Differenz von fast $^9/_{10}$ Milligr. rührte, habe ich nicht weiter untersucht (S. 26). Die Flüssigkeit bleibt bei der Analyse vollkommen klar, als ob gar kein Antimon, sondern nur reines Silber sich in Lösung befände.

Will man eine genauere qualitative und quantitative Bestimmung des Antimons vornehmen, so behandelt man einen andern Theil der Legirung mit Salpetersäure, wobei das Antimonoxyd ungelöst zurückbleibt.

REESE LIBRARY OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Silber und Platin.

Ist Platin mit Silber legirt, so erhält es dadurch die Eigenschaft, sich ganz oder theilweise mit dem Silber in Salpetersäure aufzulösen. In einer solchen Legirung findet sich nicht selten auch Kupfer. D'Arcet (Ann. de Chim. T. 89, p. 135) hat eine Methode zur Bestimmung dieser Metalle mitgetheilt, welche durch Chaudet (l. c. p. 119) weiter ausgedehnt worden ist. Was für unsern Fall Erwähnung verdient, ist der Umstand, daß sich Platin in seiner Legirung mit Silber in Salpetersäure auflöst, wenn

Digitized by Google

genug Silber zugegen iſt, und daß bei Behandlung dieſer Legirung mit concentrirter Schwefelſäure das Silber in Löſung geht, während das Platin ungelöſt zurückbleibt.

Die Methode, platinhaltiges Silber zu probiren, kann eine doppelte ſein. Das Platin ſchadet der Silberprobe nicht, indem daſſelbe, jenachdem es in größerer oder geringerer Menge vorhanden iſt, zum Theil von der Salpeterſäure aufgelöſt wird, oder auch zum Theil ungelöſt zurückbleibt.

Will man daher blos die Menge des Silbers kennen lernen, ſo verfahre man nur ganz wie gewöhnlich. Die Menge der verbrauchten Normalkochſalzlöſung zeigt die Menge des Silbers an.

Soll auch das Platin quantitativ beſtimmt werden, ſo behandelt man eine neue Menge der Legirung mit concentrirter Schwefelſäure, verdünnt die Löſung mit Waſſer und filtrirt von dem Ungelöſten ab. Nach dem Auswaſchen wird der Rückſtand ſammt Filter getrocknet und letzteres in einem Platintiegel verbrannt, worauf man das Gewicht des Platins beſtimmt.

Dieſes Verfahren iſt ſicherer, als wenn man, was überdies nur unvollkommen geſchehen kann, das Platin aus derſelben Portion beſtimmen will, mit welcher man bereits die Beſtimmung des Silbers vorgenommen hat. Ich ſetze hier den Fall voraus, daß ſich das Platin zum Theile in Salpeterſäure gelöſt hat, und zum Theile ungelöſt geblieben iſt. Die Silberprobe wird, wie gewöhnlich, ausgeführt. Nach Beendigung derſelben ſetzt man etwas Chlorwaſſerſtoffſäure hinzu, erwärmt, überſättigt hierauf mit

Digitized by Google

Ammoniak und läßt das Ganze 24 Stunden lang ruhig stehen. Nach Verlauf dieser Zeit filtrirt man durch ein Papierfilter, welches das Platin theils im metallischen Zustande, theils als Platinsalmiak zurückhält, wäscht gut aus und bestimmt nach dem Verbrennen des Filtrums und Glühen der Masse das Gewicht des Platins. Nach Rose (l. c. Bd. 2, S. 248) scheidet sich das Platin auf diese Weise nur unvollkommen ab.

Ich wiederhole, was ich bereits früher (S. 21) bemerkt habe, daß bei Behandlung von gefärbtem Chlorsilber mit Ammoniak metallisches Silber abgeschieden werden kann. Man darf daher nicht unterlassen, das metallische Platin mit Salpetersäure auszuziehen und auf Silber zu prüfen.

Silber mit Palladium.

Enthält das Silber Palladium, so ist die salpetersaure Lösung gefärbt, und zwar bei Gegenwart größerer Mengen braunroth; bei kleineren Quantitäten ist die Färbung weniger intensiv.

Kochsalz influirt auf das gebildete salpetersaure Palladiumoxydul gar nicht, so daß also die Silberprobe durch die Gegenwart von Palladium nicht die geringste Störung erleidet.

Es handelt sich also nur darum, wie man die Menge des Palladiums ermittelt. Zu diesem Zwecke filtrirt man von dem Chlorsilberniederschlage ab und fällt aus dem Filtrate das Palladium durch Schwefelwasserstoffgas. Da indessen durch dieses Reagens so viele Metalle niedergeschlagen

Digitized by Google

werden, so muß man sich hier an das Verhalten des Jodkaliums gegen Palladiumlösungen erinnern, welches aus denselben dunkelbraunes Palladiumjodür niederschlägt. Ein Ueberschuß des Fällungsmittels muß vermieden werden, da Palladiumjodür in einem Ueberschusse desselben löslich ist.

Silber mit Rhodium.

Rhodium löst sich selbst in Königswasser nicht auf, und bleibt daher bei Behandlung eines rhodiumhaltigen Silbers mit Salpetersäure ungelöst zurück. Nach Beendigung der Silberprobe bleibt dasselbe nach der Behandlung des Chlorsilbers mit Ammoniak zurück (S. 167). Man darf sich indessen nicht sicher auf die Unlöslichkeit des Rhodiums in Salpetersäure verlassen, wenn es mit andern Metallen, namentlich also mit Silber, legirt ist, da das eine oder andere Metall die Eigenschaft besitzt, dasselbe mit sich in die Lösung überzuführen. In Legirung mit Gold und Silber ist es allerdings in Königswasser und Salpetersäure unlöslich; in Legirung mit Platin dagegen löst es sich in Königswasser auf.

Wenn man Rhodium in einer Legirung vermuthet, so schmelzt man dieselbe am besten mit saurem schwefelsaurem Kali, wobei es oxydirt wird und sich alsdann in Wasser mit rosenrother Farbe auflöst.

Silber mit Iridium.

Das Iridium ist für sich in Salpetersäure und sogar in Königswasser unlöslich; allein in Verbindung mit Platin löst es sich theilweise in Königswasser auf. Es kann spurenweise in platinhaltigem Silber vorkommen. —

Digitized by Google

Schmelzt man Iridium mit Salpeter, so entsteht ein in Wasser lösliches Salz, welches dem Wasser eine indigoblaue Farbe ertheilt.

Silber mit Osmium.

Osmium und Iridium bilden unter einander eine Verbindung, welche weder durch Salpetersäure noch durch Königswasser angegriffen wird. Dieses Osmium-Iridium kann neben Ruthenium in platinhaltigem Silber vorkommen. Man orydirt diese Verbindung durch Zusammenschmelzen mit Salpeter. — Ist in dem Silber etwas Osmium enthalten, so hat man es in dem in Salpetersäure unlöslichen Theile zu suchen, oder in dem nach Behandlung des Chlorsilbers mit Ammoniak bleibenden Rückstande.

Silber und Wismuth.

Wismuth löst sich in Salpetersäure. Ist dasselbe mit Silber legirt, so bemerkt man es nicht bei der Auflösung, während es dagegen auf Zusatz der Normallösung durch das in derselben enthaltene Wasser als Magisterium Bismuthi gefällt wird und eine Trübung der Flüssigkeit verursacht. Wenn daher Wismuth in dem Silber enthalten ist, so läßt sich seine Gegenwart schon aus dieser Trübung schließen.

Allein das Wismuth wirkt noch in anderer Weise störend auf die Silberprobe ein. Es bildet ein in hohem Grade unlösliches Orychlorid. In einer Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in Wasser erzeugt Kochsalz einen Niederschlag von unlöslichem Wismuthoxychlorid. Hierdurch wird die Menge des zur Fällung des Silbers erfor-

Digitized by Google

derlichen Kochsalzes erhöht und der Silbergehalt in Legirungen aus Silber und Wismuth zu hoch gefunden.

Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,3 Grm. reines Wismuth in Salpetersäure gelöst. Der Erfolg der in gewöhnlicher Weise vorgenommenen Silberprobe war, daß sich die Flüssigkeit viel zu stark trübte, um irgend Etwas genau unterscheiden und beobachten zu können. — So Viel konnte ich indessen sehen, daß eine bei Weitem größere Menge Kochsalzlösung nöthig war, als der Controlversuch erforderte.

Wismuth wirkt also störend auf die Silberprobe.

Nachfolgendes Verfahren lieferte mehr oder weniger befriedigende Resultate. Man setzt nämlich ganz einfach, wie bei dem Antimon (S. 165), etwas chlorfreie Weinsteinsäure hinzu. Giebt man eine Auflösung von salpetersaurem Wismuthoxyd in reines Wasser, so wird ein basisches Salz ausgeschieden. Dieser Niederschlag verschwindet auf Zusatz einer Auflösung von Weinsteinsäure, und Kochsalz bewirkt in der klaren Flüssigkeit keine Fällung mehr. Von diesem Gesichtspunkte aus entspricht daher die Weinsteinsäure vollständig dem Bedürfnisse. Es war nun noch zu versuchen, ob die Silberprobe auch auf diese Weise eine klare Flüssigkeit liefern würde.

1 Grm. reines Silber und 0,3 Grm. Wismuth wurden in Salpetersäure gelöst und 5 Grm. gepulverte Weinsteinsäure zugesetzt. Bei der auf gewöhnliche Weise ausgeführten Silberprobe wurde 1000,125 Silber erhalten; die Controle ergab 1000.

Dieser Ueberschuß rührt nicht von irgend einem nach-

Digitized by Google

theiligen Einfluſſe des Wismuths auf das Kochſalz her, ſondern iſt lediglich dem Umſtande zuzuſchreiben, daß man gegen das Ende der Analyſe nur ſehr ſchwierig genau beobachten kann (ſiehe auch S. 26). Läßt man indeſſen die Flaſche einige Zeit ruhig ſtehen, ſo bildet ſich in der ſehr trüben Flüſſigkeit eine hellere Schichte, die mit der Zeit vollkommen klar wird. Man kann hier die Zehntellöſung nicht an dem Hals der Flaſche abgleiten laſſen, da die innere Fläche des Gefäßes mit anhaftenden Theilen des Niederſchlages bedeckt iſt; am beſten läßt man ſie an einem Glasſtab hinabfließen, der eben bis an die Oberfläche der geklärten Flüſſigkeit reicht.

Man darf ſich durch das gänzlich milchige Anſehen der Flüſſigkeit nicht abſchrecken laſſen; wenn man jedesmal vollſtändig klar abſetzen läßt, ſo läßt ſich die Probe ſehr gut ausführen.

Iſt man über die Gegenwart von Wismuth in Zweifel, während man ſchon die Normallöſung zugeſetzt hat, ſo kann man das Chlorſilber nachher mit Cyankalium unterſuchen, worin ſich das Chlorſilber leicht auflöſt, während das Wismuthoxychlorid ungelöſt bleibt.

Man prüft hierauf mittelſt der bekannten Reactionen mit einer neuen Menge der Legirung auf Wismuth, nachdem man das Silber vorher durch Chlorwaſſerſtoffſäure aus der ſalpeterſauren Löſung niedergeſchlagen hat. Das Wismuth bleibt hierbei gelöſt. — Chaudet (l. c. p. 394) zählt das Wismuth ganz mit Unrecht unter diejenigen Metalle, welche nicht ſtörend auf die Silberprobe wirken.

Digitized by Google

Silber mit Mangan, Eisen, Zink, Cadmium.

Das Silber kann mit jedem dieser Metalle verbunden vorkommen; man kann sogar in sonst ganz reinem Silber Spuren von Eisen finden, wie dies z. B. bei dem nach Gay-Lussac's Methode bereiteten Silber der Fall ist (siehe „Methode"). Keins von allen ist indessen bei der Bestimmung des Silbergehaltes hinderlich, zumal ihre Chlorverbindungen sämmtlich in Wasser löslich sind. Ich fasse sie alle zusammen und habe sie auch alle mit einander in einer Silberprobe behandelt.

1 Grm. reines Silber wurde mit 0,1 Grm. Eisen, 0,5 Zink, 0,4 Cadmium und 0,5 schwefelsaurem Manganoxydul zusammen in Salpetersäure aufgelöst. Die in gewöhnlicher Weise bewerkstelligte Analyse ergab 1000 Silber, genau übereinstimmend mit der Controle. Trotz der beträchtlichen Anzahl fremder Metalle ergab sich nicht die geringste Differenz (S. 61).

Will man eines oder mehrere dieser Metalle nachweisen, so muß dies in dem Filtrate von dem Chlorsilber geschehen.

Silber und Kobalt.

Sowohl das Kobaltchlorür, CoCl, als auch das Chlorid, Co_2Cl_3, sind in Wasser löslich und daher in dieser Beziehung bei der Silberprobe nicht hinderlich. Das salpetersaure Kobaltoxydul CoO. NO_5 zeichnet sich durch seine rothe Farbe aus; wenn daher Kobalt in dem Silber enthalten ist, so läßt sich dies schon aus der Farbe der salpetersauren Lösung ersehen.

Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,1 Grm. oxal-

Digitized by Google

ſaures Kobaltoxydul in Salpeterſäure gelöſt, und die Analyſe ergab 1000 Silber, in genauer Uebereinſtimmung mit der Controle (S. 61). Das Kobalt findet ſich in dem Filtrate des Chlorſilbers.

Silber mit Nickel.

Enthält das Silber Nickel, ſo erhält man eine grüne Löſung. Man darf jedoch die Gegenwart des Nickels keineswegs von der grünen Farbe der ſalpeterſauren Löſung abhängig machen, da bei gleichzeitiger Gegenwart von Kupfer die grüne Farbe des Nickels von der blauen Farbe des ſalpeterſauren Kupferoxyds, oder ſelbſt bei gänzlicher Abweſenheit des Kupfers durch die blaue Farbe der beim Auflöſen des Silbers in Salpeterſäure entſtehenden und möglicherweiſe zum Theil in Löſung bleibenden ſalpetrigen Säure verdeckt werden kann. Tritt das Letztere ein, ſo iſt es ein Zeichen, daß man nicht ſorgfältig gearbeitet hat, denn man muß die Silberlöſung nach erfolgter vollſtändiger Auflöſung noch einige Zeit hindurch, bis zur gänzlichen Verjagung der ſalpetrigen Dämpfe, erwärmen. Alsdann giebt reines Silber eine vollkommen farbloſe Löſung, und man kann daher das Nickel, wenn es in einigermaaßen beträchtlicher Menge zugegen iſt, ſchon an der Farbe allein erkennen. Allein bei Anweſenheit von Kupfer können leicht ſogar größere Mengen Nickel dem Auge entgehen.

Eine Auflöſung von Nickel in Salpeterſäure wird durch Kochſalz nicht zerſetzt; die Chlorverbindung des Metalles iſt wenigſtens in Waſſer löslich. Daher hat die Silber-

Digitized by Google

probe von der Anwesenheit des Nickels keine Störung zu erwarten.

Zunächst müssen wir aber untersuchen, ob vielleicht das salpetersaure Nickeloxydul in höherem Grade lösend auf Chlorsilber wirkt (S. 61), und dann zweitens, wie man das Nickel zu bestimmen habe.

1 Grm. reines Silber und 0,6 Grm. schwefelsaures Nickeloxydul ergaben bei der Silberprobe 1000; die Controle ebenfalls 1000, sodaß eine Differenz nicht bemerklich ist. — Das Nickel suche man in dem Filtrate des Chlorsilbers.

Silber und Arsenik.

Das Arsenik schadet bei der Silberprobe zur Bestimmung des Silbers nicht. Es geht bei der Auflösung in Salpetersäure zum Theil in arsenige Säure, zum Theil in Arsensäure über, welche beide durch Kochsalz nicht zersetzt werden. Enthielte die Auflösung keine freie Salpetersäure, so würde die gelbe Farbe des arsenigsauren Silberoxydes, gemengt mit der rothbraunen des arsensauren Silberoxydes, sofort die Gegenwart von Arsen verrathen; allein die überschüssige Salpetersäure verhindert die Fällung.

1 Grm. reines Silber wurde mit 0,5 Grm. arseniger Säure gemengt und in Salpetersäure gelöst. Die Probe ergab 999,75, die Controle 1000.

Die Differenz von 0,25 Milligr. muß der hier in der Flüssigkeit entstehenden Trübung zugeschrieben werden. Diese läßt sich zwar theilweise, aber nicht ganz durch längeres Absitzenlassen vermeiden, da das Chlorsilber, welches

Digitized by Google

ſich bei längerem Stehenlaſſen abgeſetzt hat, die Trübung der Flüſſigkeit nicht vollſtändig wegnimmt.

Das Arſen hat man in dem vom Chlorſilber befreiten Filtrate zu ſuchen.

Silber und Blei.

Das Chlorblei iſt weit davon entfernt, in Salpeterſäure und Waſſer unlöslich zu ſein, und kann daher in geringer Menge bei der Silberprobe keine Trübung bewirken. Allein eine andere Frage iſt die, ob es auf die zur Fällung des Silbers erforderliche Kochſalzmenge nicht ſtörend einwirkt. Daß dies bei Gegenwart ſo großer Quantitäten Blei der Fall iſt, daß Chlorblei gefällt wird, bedarf keiner weiteren Unterſuchung.

Iſt die Menge des Bleies beträchtlich, ſo läßt ſich der Uebelſtand mehr oder weniger dadurch beſeitigen, daß man Schwefelſäure als Löſungsmittel der Legirung verwendet. Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,6 Grm. Blei in chlorfreier Schwefelſäure gelöſt, und bei der gewöhnlichen Silberprobe 998,875, bei der Controle 1000 erhalten. Die Differenz von 1,125 Milligr. muß dem Umſtande zugeſchrieben werden, daß es in der trüben Flüſſigkeit durchaus nicht möglich war, zu unterſcheiden, ob noch ein Niederſchlag entſtand. Hier hatte man jedoch auch das Aeußerſte von einer Silberprobe verlangt, und zwar für einen Fall, der in Wirklichkeit nicht vorkommt.

Enthält das Silber nur einige Milligr. Blei, ſo verurſachen dieſe durchaus keine Schwierigkeit. Ich habe in dieſer Beziehung zwei Verſuche angeſtellt. Jedesmal wurden

Digitized by Google

1 Grm. Silber und 20 Milligr. Blei in Salpeterſäure aufgelöſt, und nach der Auflöſung zu der einen Probe 6 Tropfen Schwefelſäure (Monohydrat) geſetzt, worauf die Probe in gewöhnlicher Weiſe ausgeführt wurde. Beide Verſuche ergaben 1000; die Controlverſuche gleichfalls 1000. Man beobachtete nicht die geringſte Differenz, weder in dem Falle, wo das Chlorſilber mit ſchwefelſaurem Bleioxyde gemengt, noch in dem andern, wo blos ſalpeterſaures Bleioxyd zugegen war. In dem einen wie in dem andern Falle war die Flüſſigkeit vollkommen hell. Das ſchwefelſaure Bleioxyd wurde bei dieſer geringen Menge vollſtändig von dem Chlorſilber eingehüllt. Und was das ſalpeterſaure Bleioxyd betrifft, ſo ſcheint ſich im Allgemeinen das Chlorſilber nicht darin aufzulöſen. Bei einer ſo bedeutenden Verdünnung kann Kochſalz kein Chlorblei niederſchlagen; eine Fällung war alſo nicht zu erwarten. Der einzig mögliche ſtörende Einfluß hätte ſeinen Grund in der Löslichkeit des Chlorſilbers in Chlorblei haben müſſen. Allein hierüber hat der Verſuch unzweideutig entſchieden, ganz in dem Sinne von Chaudet (l. c. p. 195).

In einer Broſchüre: Het onderzoek van Zilver langs den natten weg, Amst. 1856, Bl. 27, wird behauptet, daß man bei bleihaltigem Silber nach der 3. Methode durch ſalpeterſaures Silberoxyd in der einen Hälfte der Flüſſigkeit auf dem neutralen Punkte einen Niederſchlag von Chlorblei erhalte. Dies iſt indeſſen falſch; beobachtet man in dieſer Hälfte einen ſtärkeren Niederſchlag, als in der andern, welche mit Kochſalzlöſung verſetzt wird, ſo hat man von vornherein zuviel Kochſalz hinzugegeben.

Digitized by Google

Die Flüſſigkeiten der ſoeben erwähnten Verſuche mit 20 Milligr. Blei wurden durch Zehntelſilberlöſung auf den neutralen Punkt gebracht, wozu in beiden Fällen gleiche Mengen der letzteren, und ebenſo viel als bei den Controlverſuchen erforderlich waren. Wie hätte dies auch anders möglich ſein können, nachdem man ſorgfältig nach der 2. Methode (S. 94) verfahren und ganz gleiche Reſultate erhalten hatte?

Die Quantitäten Blei, welche in gewöhnlichem Silber enthalten ſein können, erfordern daher keine beſonderen Vorſichtsmaaßregeln; größere Mengen aber können durch Schwefelſäure unſchädlich gemacht werden. Bei ſehr großem Bleigehalte muß man natürlich auch Schwefelſäure in Anwendung bringen, allein man erhält alsdann deſſenungeachtet eine trübe Flüſſigkeit. Man kann in dieſem Falle mit gutem Erfolge ½ Grm. der Legirung und ½ Grm. reines Silber auflöſen und damit die Silberprobe auf gewöhnliche Weiſe bewerkſtelligen. Die größere Menge des Chlorſilbers wird alsdann bewirken, daß die im andern Falle durch ſchwefelſaures Bleioxyd getrübte Flüſſigkeit vollkommen hell und klar wird.

Unterwirft man das bleihaltige Silber, wie dies empfohlen wird, der Cupellation, um daſſelbe vollſtändig vom Blei zu befreien, ſo hat man den der Cupellation anhaftenden Fehler, nämlich einen Verluſt an Silber. — Dann iſt aber auch ein nochmaliges Probiren auf naſſem Wege überflüſſig und die Probe durch Cupellation allein ausreichend.

Vermuthet man einen Bleigehalt in dem Silber, ſo

Digitized by Google

findet man dieſes Metall in der klaren von dem Chlorſilber abfiltrirten Flüſſigkeit, indem Schwefelſäure darin einen Niederſchlag von ſchwefelſaurem Bleioxyd erzeugt.

In Erwägung deſſen, was wir ſoeben in Betreff des durchaus unſchädlichen Einfluſſes von Blei bei der Silberprobe beſprochen haben, beſonders auch in Verbindung mit dem Inhalte des folgenden Abſchnittes: „Silber und Queckſilber", läßt ſich die Frage aufwerfen, weshalb wohl das Queckſilber bei dem Probiren des Silbers ſtörend iſt, und das Blei nicht, während doch Blei ſowohl als Queckſilber in ihrer ſalpeterſauren Löſung das Kochſalz zerſetzen? Ich werde dieſen, in wiſſenſchaftlicher wie in praktiſcher Beziehung wichtigen Punkt bei dem Queckſilber ausführlich behandeln. Hier, in Beziehung auf das Blei, kann ich bemerken, daß Chlorſilber in ſalpeterſaurem Bleioxyd nicht ſehr löslich iſt, ebenſo wenig wie in ſalpeterſaurem Zinkoxyd, Eiſenoxyd, Cadmiumoxyd und vielen andern Nitraten. Dann kann die Kochſalzmenge, ſei es, daß man nach der erſten oder nach der dritten Methode arbeitet, durch das vorhandene Blei nicht verändert werden. Natürlich muß dabei vorausgeſetzt werden, daß die Menge des Bleies nicht ſo groß iſt, um zum Theil wenigſtens durch Kochſalz als unlösliches Chlorblei abgeſchieden zu werden.

Silber mit Schwefelſilber.

Schwefelſilber, Ag S, läßt ſich in jedem Verhältniſſe mit Silber verbinden. Manchmal findet ſich in dem Silber eine geringe Menge von der Schwefelverbindung, welche man bei oberflächlicher Unterſuchung für Gold halten könnte,

Digitized by Google

da ſie ſich in ſtarker Salpeterſäure nicht auflöſt, beſonders dann, wenn man nicht lange genug damit erwärmt, und welche ein dunkles Pulver darſtellt, das jedoch dunkler und lockerer und weniger flockig iſt, als Goldpulver (Gay-Lussac in Ann. de chim. et de phys. T. 63, p. 334, 1836).

Vermuthet man die Anweſenheit von Schwefelſilber, ſo läßt ſich daſſelbe durch fortgeſetzte Einwirkung ſtarker Salpeterſäure oder durch Behandlung der ſalpeterſauren Löſung mit concentrirter Schwefelſäure leicht oxydiren und auf dieſe Weiſe unſchädlich machen. Die Analyſe wird dann, nach Gay-Luſſac, wie gewöhnlich bewerkſtelligt.

Beobachtet man alſo nach erfolgter Auflöſung des Silbers oder der Legirung die Abſcheidung eines dunkeln Pulvers, ſo kann dieſes Schwefelſilber oder etwas Anderes ſein. Man giebt nun z. B. 4 CC. concentrirte Schwefelſäure (Monohydrat) hinzu und erwärmt. Verſchwindet hierbei das ſchwarze Pulver, ſo hat man Grund, daſſelbe für Schwefelſilber zu halten.

Lévol (Ann. de chim. et de phys. [3] T. 44, p. 347) empfiehlt, blos Schwefelſäure zu nehmen, wenn die Gegenwart des Schwefelſilbers bereits bekannt iſt.

Silber und Queckſilber.

Das bisweilen in geringer Menge in dem Silber enthaltene Queckſilber hat eigenthümliche Schwierigkeiten im Gefolge. Es ſind vorzugsweiſe zwei beſondere Erſcheinungen, an denen man die Anweſenheit deſſelben bei dem Probiren des Silbers auf naſſem Wege entdeckt. Einmal wird nämlich die

Digitized by Google

Flüſſigkeit beim Umſchütteln nicht klar, und zweitens wird das Chlorſilber, wenn man eine ſolche, dem Vermuthen nach wegen der Gegenwart von Queckſilber nicht hellgewordene Flüſſigkeit der Einwirkung des Lichtes ausſetzt, nur äußerſt langſam durch daſſelbe gefärbt, und zwar um ſo träger, je größer die Menge des vorhandenen Queckſilbers iſt. — Die Menge des letzteren kann begreiflicher Weiſe, da das Werkſilber ſchon einer hohen Temperatur ausgeſetzt war, nicht bedeutend ſein; allein ſelbſt eine geringe Menge iſt hier ſchon viel.

Gay-Luſſac hat dieſes Uebelſtandes zuerſt erwähnt (Ann. de chim. et de phys. T. 58, p. 218, 1835). Auf dem Comptoir der Bank zu Paris hatte man den Gehalt eines Silberbarrens durch Cupellation gleich $^{999}/_{1000}$ und durch Probiren auf naſſem Wege gleich $^{995}/_{1000}$ gefunden. Beſſeyre fand durch Maaßanalyſe $^{996\,5}/_{1000}$. Dieſe Differenzen wußte man nicht zu erklären. Gay-Luſſac ſah beim Erhitzen von 50 Grm. dieſes Silbers Queckſilber zum Vorſchein kommen. — Er löſte hierauf 1 Grm. reines Silber mit 5 Milligr. Queckſilber in Salpeterſäure und fand durch Fällen mit Normalkochſalzlöſung 1004; die 5 Milligr. Queckſilber hatten ſich alſo gegen das Kochſalz wie 4 Milligr. Silber verhalten. Bei einem anderen Verſuche mit 6 Milligr. Queckſilber auf 1 Grm. Silber fand er 1005; 6 Queckſilber hatten daher dieſelbe Wirkung, wie 5 Silber. Es geht ſomit aus dieſen Verſuchen hervor, daß das Queckſilber mit dem Chlorſilber niedergeſchlagen wird. Gay-Luſſac hatte Sorge getragen, daß alles Queckſilber durch die Einwirkung der Salpeterſäure in Oxyd übergeführt war; deſſenungeachtet ergab die Probe

Digitized by Google

mit 1 Grm. Silber und 6 Milligr. Queckſilber, nachdem die ſalpeterſaure Löſung noch mit übermangansaurem Kali behandelt worden war, doch wiederum 1005.

Bei weiterer Fortſetzung ſeiner Verſuche fand Gay-Luſſac, daß das Chlorſilber, wenn es ſämmtlich aus einer 4 bis 5 Milligr. Queckſilber enthaltenden Löſung niedergeſchlagen wurde, ſich unter Einwirkung des Lichtes nicht färbte; beträgt indeſſen die Menge des vorhandenen Queckſilbers nur ½ Milligr., ſo bleibt die Farbe des Chlorſilbers nicht vollſtändig weiß. — Gay-Luſſac räth daher, im Falle man wegen der gar nicht oder nur in geringerem Grade eintretenden Färbung des Chlorſilbers Queckſilber vermuthet, worauf man daher nach jeder Silberprobe, wenn man die Anweſenheit von Queckſilber für möglich hält, achten muß, blos einen Theil des Silbers zu fällen, nicht in der Abſicht, die Analyſe ganz zu beendigen, ſondern um das Queckſilber annähernd zu beſtimmen. So entſteht, nach Gay-Luſſac, wenn das Silber z. B. nur ½ Milligr. Queckſilber enthält und man nur 25 CC. Normalkochſalzlöſung zuſetzt, eine ſolche Färbung des Chlorſilbers, als ob die Menge des Queckſilbers 2 Milligr. betrüge. Und hatte man 2 Grm. Silber mit einem Gehalte von ½ Milligr. Queckſilber aufgelöſt, und 25 CC. Normalkochſalzlöſung hinzugefügt, ſo iſt die Intenſität der Färbung ſo gering, als ob man von einem 4 Milligr. Queckſilber enthaltenden Silber ausgegangen wäre. Man kann daher, je nachdem das Chlorſilber weiß bleibt, oder eine ſchwache Färbung annimmt, die Menge des Queckſilbers annähernd kennen lernen. Gay-Luſſac war auf dieſe

Digitized by Google

Weiſe im Stande, $^1/_{10}$ Milligr. Queckſilber in 1000 Milligr. Silber nachzuweiſen. — Gay-Luſſac bemerkt, daß die Trübung der Flüſſigkeit bei Anweſenheit von 1 bis 2 Milligr. Queckſilber nicht nachtheilig ſei und behält daher das Probiren queckſilberhaltigen Silbers auf naſſem Wege bei. Die Anwendung des Cupellirverfahrens empfiehlt er für dieſen Fall nicht, wegen des damit verbundenen noch viel größeren Fehlers.

Levol, der hierüber genauere Unterſuchungen angeſtellt hat, beugt dieſem Uebelſtande dadurch vor, daß er die ſalpeterſaure Löſung zuerſt mit überſchüſſigem Ammoniak, darauf mit der Normallöſung und endlich mit einem Ueberſchuſſe von Eſſigſäure verſetzt, und dann die Analyſe mit Zehntellöſung beendigt (Ann. de chim. et de phys. [3] T. 16, p. 504).

Er verwendet dazu 25 CC. Ammoniak und 20 CC. Eſſigſäure (die Stärke iſt nicht angegeben). Es iſt nach Levol einerlei, ob man die Eſſigſäure vor oder nach der Normallöſung zuſetzt. Dieſes Verfahren lieferte auch noch bei Anwendung von 9 Thln. Silber und 1 Thl. Queckſilber (eine Menge, die im Silber niemals vorkommt) ein genaues Reſultat. Die Flüſſigkeit wurde durch Schütteln raſch hell und das Chlorſilber färbte ſich am Lichte, wie gewöhnlich. Bemerkt man auch erſt die Gegenwart des Queckſilbers nach Zuſatz der Normallöſung, ſo ſchadet dies gar nicht; man löſt das Chlorſilber in Ammoniak auf, ſetzt Eſſigſäure hinzu und führt die Analyſe mit Zehntelkochſalzlöſung zu Ende.

Nach Levol wird hier baſiſch ſalpeterſaures Queckſilber-

Digitized by Google

oxyd-Ammoniak gebildet, ein sehr leicht lösliches Salz, welches vielen Reagentien widersteht. Das Chlor des Kochsalzes verbindet sich daher nur mit dem Silber und nicht mit Quecksilber. Die Essigsäure hat blos den Zweck, das Chlorsilber aus seiner ammoniakalischen Lösung niederzuschlagen.

Gay-Lussac hat auch mit gutem Erfolge einen Zusatz von essigsaurem Natron unmittelbar nach erfolgter Auflösung des Silbers in Salpetersäure empfohlen (Ann. de chim. et de phys. [3] T. 17, p. 232, 1846). Auch er hat ein Gemenge von 9 Thln. Silber und 1 Thl. Quecksilber untersucht. Das Quecksilber blieb nach Zusatz von 10 Thln. krystallisirtem essigsaurem Natron in Lösung, während der ganze Silbergehalt als Chlorsilber gefällt wurde. Bei einem Versuche, wobei er den Einfluß der Salpetersäure und Essigsäure noch genauer bestimmte, glaubte er beobachtet zu haben, daß bei Gegenwart freier Salpetersäure in der Lösung die Probe ungenau ausfiel. Essigsäure zeigte diese Wirkung nicht. Der Versuch wurde mit einer ammoniakalischen Lösung von Chlorsilber angestellt, und das Ammoniak nur durch einen geringen Ueberschuß der Säuren gesättigt. Er bleibt daher bei der Essigsäure, als einem sehr zweckdienlichen Mittel, stehen, und verurtheilt die Salpetersäure ganz entschieden. — Indem er das Verfahren von Levol billigt, bemerkt er jedoch, daß die Flüssigkeit nach dem Schütteln nicht sehr hell, aber immerhin hell genug wird, um die Analyse beendigen zu können.

Aus dem Umstande, daß essigsaures Natron mit so

Digitized by Google

gutem Erfolge verwendet wird, geht hervor, daß die Angabe Levol's in Betreff der Bildung von basisch-salpetersaurem Queckſilberoxyd-Ammoniak nicht richtig iſt.

Ich muß noch eines genaueren Verſuches von Gay-Luſſac erwähnen. Bei dem zuvor erwähnten Verſuche hatte er gefunden, daß 6 und 5 Milligr. Queckſilber das Reſultat der Analyſe ſo modificiren, als ob die Löſung 5 und 4 Milligr. Silber mehr enthielte. Nehmen wir das Aequivalentgewicht des Silbers zu 1349 oder 1350, und das des Queckſilbers, wie es in den Oxydſalzen und in dem Queckſilberchlorid enthalten iſt, zu 1250 an, ſo bleibt es unerklärt, wie Gay-Luſſac 6 Milligr. Queckſilber gleich 5 Milligr. Silber und 5 Milligr. Queckſilber gleich 4 Milligr. Silber fand.

Der betreffende Verſuch Gay-Luſſac's iſt nun folgender. Er löſte 1 Grm. Silber und 20 Milligr. Queckſilber auf, verſetzte mit Ammoniak und machte hierauf die Löſung mit Salpeterſäure ſchwach ſauer. Die Menge der verbrauchten Kochſalzlöſung deutete einen Mehrgehalt von nur 8 Milligr. Silber an.

Nach Gay-Luſſac's Anſicht bleiben daher 12 Milligr. Queckſilber in Löſung. Dies iſt vor allen Dingen falſch, denn die 8 Milligr. waren, entſprechend der verbrauchten Kochſalzlöſung, als Silber in Rechnung gebracht, während ſie doch Queckſilber ſind. Dieſelbe Menge Kochſalz, welche 1350 Silber äquivalent iſt, drückt nur 1250 Queckſilber aus. Er glaubt ferner, daß er durch genaues Neutraliſiren des Ammoniaks mittelſt Salpeterſäure die ganze Menge des Queckſilbers (20 Milligr.) in Löſung gehalten haben würde.

Digitized by Google

Laſſen wir dies vorläufig dahingeſtellt ſein, da es zur Hauptſache Nichts beiträgt. Vor allen Dingen aber müſſen wir uns Aufklärung zu verſchaffen ſuchen über die Erſcheinung:

1) Daß jene 6 und 5 Milligr. ſich gleich 5 und 4 Milligr. Silber verhielten;

2) Daß, während bei dem letzten Verſuche 20 Milligr. Queckſilber angewendet worden waren, der ſcheinbare Silbergehalt doch nur um 8 Milligr. erhöht wurde. Gay-Luſſac hat die Sache nicht weiter unterſucht.

Was den erſten Punkt betrifft, ſo ſchlagen 0,5414 Milligr. Kochſalz = 1 CC. Zehntellöſung 1 Milligr. Silber nieder. Dieſe 0,5414 Milligr. Kochſalz oder 1 CC. Zehntellöſung ſind aber andererſeits äquivalent mit 0,93 Milligr. Queckſilber. Nun hatte aber Gay-Luſſac in dem einen Falle, wo auf 1000 Milligr. Silber 6 Milligr. Queckſilber in Löſung waren, 1005 gefunden; das heißt alſo, er hatte 5 mal 0,5414 Milligr. Kochſalz mehr verbraucht, als 1000 Silber erfordern. Drücken wir dieſe Menge in Queckſilber aus, ſo erhalten wir $1 : 0{,}93 = 5 : x$; $x = 4{,}65$ Milligr. Queckſilber. Von den urſprünglich vorhandenen 6 Milligr. Queckſilber waren demnach 1,35 Milligr. durch die Kochſalzlöſung nicht angezeigt worden. Hieraus folgt alſo, inſofern der Verſuch richtig iſt, daß das Queckſilber durch Kochſalz nicht, oder wenigſtens nicht im Verhältniſſe der Aequivalente niedergeſchlagen wird.

In dem andern Falle, wo er 5 Milligr. Queckſilber auf 1000 Milligr. Silber genommen hatte, wurde 4 CC. Zehntelkochſalzlöſung mehr verbraucht, als zur Fällung des

Digitized by Google

vorhandenen Silbers erforderlich war, d. h. also 4 mal 0,5414 Milligr. Kochsalz. Die Gleichung: $1 : 0{,}93 = 4 : x$ ergiebt $x = 3{,}72$ Milligr. Somit wurden von den ursprünglich vorhandenen 5 Milligr. Queckſilber 1,28 Milligr. durch die verbrauchte Kochſalzlöſung nicht angezeigt. Alſo auch dieſes Beiſpiel, inſofern der Verſuch richtig iſt, ſpricht nicht für eine chemiſche Verbindung des Chlors mit dem Queckſilber zu Queckſilberchlorid, und wollte man die Verbindung auf Queckſilberchlorür berechnen, ſo würde dies gar nicht mit dem Reſultate der Analyſe in Einklang zu bringen ſein.

Halten wir uns jedoch zunächſt jetzt an den Thatſachen, ſo ſcheint es, inſofern nämlich die Verſuche von Gay-Luſſac richtig ſind, als ob bei dem Probiren queckſilberhaltigen Silbers, wenn ſich ein Ueberſchuß von Salpeterſäure in der Löſung befindet, keine der Menge des vorhandenen Queckſilbers entſprechende Kochſalzmenge verbraucht wurde, daß vielmehr Queckſilber in Löſung bleibt, worüber das Kochſalz keine Rechenſchaft giebt. Dieſe Menge des in Löſung bleibenden Queckſilbers beträgt bei Anwendung von 6 Milligr. deſſelben 1,35, bei 5 Milligr. 1,28 Milligrm., alſo ungefähr ¼ der ganzen Menge.

Was nun den zweiten obenerwähnten Punkt betrifft, wo Gay-Luſſac 20 Milligr. Queckſilber angewendet hatte und ſtatt 1000 Silber 1008 fand, ſo iſt es vor allen Dingen unrichtig, wenn man ſagt, es ſeien 12 Milligrm. Queckſilber in der Löſung zurückgeblieben, indem er die 8 Milligr. deshalb als Silber in Rechnung brachte, weil 8 CC. Zehntelkochſalzlöſung mehr erforderlich waren, um

Digitized by Google

die Analyse vollständig zu beendigen. 1 CC. Zehntelkochsalzlösung entspricht 0,93 Milligr. Queckſilber, daher 8 CC. = 7,44 Milligr. Queckſilber. Es wurden demnach durch Kochſalz nicht angezeigt 20 — 7,4 = 12,56 Milligr. Queckſilber. Und zwar wurde dieſes Reſultat erhalten, nachdem Ammoniak zugeſetzt und die Löſung durch Salpeterſäure ſehr ſchwach ſauer gemacht worden war.

Aus den Verſuchen von Gay-Luſſac folgt demnach, daß man bei der volumetriſchen Analyſe queckſilberhaltigen Silbers eine größere Menge Kochſalz nöthig hat, als für das Silber allein erforderlich iſt, daß aber dieſe Menge geringer iſt, als ſie für das Silber und Queckſilber zuſammen ſein müßte.

Mit dieſem Ergebniſſe in grabem Widerſpruche ſtehen nun die Reſultate von van Beek (Verslagen en mededeelingen van het Kon. Ned. Instituut 1845, p. 41). Van Beek fand nämlich, daß das Queckſilber ebenſo gut eine äquivalente Menge Kochſalz verlangt, als das Silber. Er wog beſtimmte Mengen Silber und Queckſilber ab, löſte beide zuſammen in Salpeterſäure auf und erhielt durch Titriren mit Kochſalz folgende Mengen, welche die Geſammtmenge des Silbers und Queckſilbers ausdrücken:

	Abgewogen.			Gefunden.
1)	Silber 945 u. Queckſ.	5¼ zuſammen	950¼	950⅝
2)	„ 945 „ „	¼ „	945¼	945¼
3)	„ 945 „ „	½ „	945½	945½ etwas knapp
4)	„ 945 „ „	¾ „	945¾	945¾
5)	„ 945 „ „	1 „	946	946
6)	„ 945 „ „	1½ „	946½	946¾
7)	„ 945 „ „	2 „	947	947
8)	„ 945 „ „	2½ „	947½	947⅜ bis ¾
9)	„ 945 „ „	3 „	948	948.

Digitized by Google

Dieſe Reſultate unterſcheiden ſich nicht allein, wie man ſieht, von den Gay-Luſſac'ſchen, ſondern ſagen auch merkwürdigerweiſe aus, daß das Queckſilber und Silber gleiche Mengen Kochſalz verlangen. Und dennoch ſind, wenn wirklich eine Fällung des Queckſilbers ſtattfindet, die Zahlen 1350 und 1250 unveränderlich um $^1/_{13}$ von einander verſchieden, das heißt alſo, wenn man Ag und Hg in dem Niederſchlage annimmt. Geht man dagegen von der Annahme aus, daß der Niederſchlag Ag und Hg_2, alſo mit den Aequivalentgewichten 1350 und 2500, enthalte, ſo ſind dieſe beiden Zahlen in umgekehrtem Verhältniſſe faſt um die Hälfte von einander verſchieden.

Solche Reſultate ſind durchaus nicht geeignet, über den bei der Fällung queckſilberhaltigen Silbers mittelſt Kochſalz ſtattfindenden Vorgang Licht zu verbreiten.

Bevor ich meine in dieſer Richtung angeſtellten Verſuche mittheile, will ich hier in der Kürze eine hiſtoriſche Ueberſicht aller in Betreff dieſer Erſcheinung aufgeſtellten Anſichten geben. Die Sache iſt in wiſſenſchaftlicher wie praktiſcher Hinſicht wichtig genug.

Die älteſte von Gay-Luſſac aufgeſtellte Anſicht über die Erſcheinung, daß das Queckſilber nicht allein eine Trübung der Flüſſigkeit veranlaßt, und in Folge davon die Beendigung der Analyſe erſchwert, ſondern überdies auch noch ſtörend auf das Reſultat der Analyſe wirkt, war die, daß bei der Auflöſung eine gewiſſe Menge ſalpeterſaures Queckſilberoxydul gebildet und dieſes in Berührung mit Kochſalz in Queckſilberchlorür umgeſetzt werde. Allein ſelbſt nachdem man die Silberlöſung mit übermangansaurem

Kali behandelt, und dadurch ſicherlich ſämmtliches Queckſilber in Oxyd übergeführt hatte, verſchwand der Fehler noch immer nicht, daß man nämlich ſcheinbar zu viel Silber erhielt und daß daher ein Theil des Kochſalzes auch durch Queckſilber zerſetzt und eine Chlorverbindung des letzteren niedergeſchlagen wurde. Dies die Anſicht von Gay-Luſſac. Schwarz (Maaßanalyſen, 2. Aufl. Braunſchweig, 1853, S. 101) redet von einem Beſtreben des Queckſilbers, Queckſilberchlorid zu bilden. Hierdurch würde Chlor, das heißt alſo hier ſo viel wie Kochſalz verbraucht, und das gebildete Queckſilberchlorid mit dem Chlorſilber niedergeſchlagen. Nun ſoll das ſaure eſſigſaure Ammoniumoxyd, wie es Levol anwendet, eine ſchwerlösliche Queckſilberoxyd-Ammoniakverbindung bilden, und aus dieſem Grunde der ſämmtliche Chlorgehalt des Kochſalzes alsdann blos zur Fällung des Silbers verwendet werden. Allein Schwarz erkennt auch die Schwierigkeit, welche alsdann bei Erklärung der Rolle des eſſigſauren Natrons erwächſt, das ganz dieſelbe Wirkung äußert, wie das Ammoniak und die überſchüſſige Eſſigſäure. Er kommt deshalb zu dem Endreſultat, daß nur die Abweſenheit einer freien Mineralſäure in der Löſung nöthig ſei, und erklärt damit ſchließlich gar Nichts.

Van Beek war der Anſicht, man müſſe die Urſache des ſtörenden Einfluſſes von Queckſilber auf die Silberprobe der Bildung von Queckſilberchlorür zuſchreiben. Er wollte unterſuchen, ob eine Beimengung von Queckſilberchlorür in anderer Weiſe auf die Färbung des Chlorſilbers influire, als wenn man eine durch Kochſalz gefällte Löſung von

Digitized by Google

Silber und Queckſilber der Einwirkung des Lichtes ausſetzt. Hierüber äußert er ſich folgendermaaßen: „Zu dem Ende verglichen wir in dieſer Hinſicht den Chlorniederſchlag, welcher in der gemeinſchaftlichen ſalpeterſauren Löſung von 945 Milligr. Silber und 3 Milligr. Queckſilber entſteht, mit einem Gemenge des von 945 Milligr. Silber und 3 Milligr. Queckſilber erhaltenen Chlorſilbers und Chlorqueckſilbers, von denen jeder einzelne Niederſchlag aus einer beſondern ſalpeterſauren Auflöſung erhalten wurde. Hiernach ſetzten wir das reine Chlorſilber, aus 945 Milligr. chemiſch reinem Silber erhalten, unter denſelben Umſtänden der Einwirkung des Lichtes aus.

„Es zeigte ſich alsbald, daß die gedachte Erſcheinung in der That in viel höherem Grade ſichtbar war bei den aus derſelben Löſung gefällten, aus Chlorſilber und Chlorqueckſilber beſtehenden Niederſchlägen, als wenn die Niederſchläge geſondert dargeſtellt und dann erſt miteinander gemiſcht worden waren. Immerhin trat indeſſen auch bei dieſen letzteren die Erſcheinung in ſolcher Stärke hervor, daß man ſie mit gutem Gewiſſen durch die Annahme einer blos mechaniſchen Mengung nicht erklären konnte.“

Hierbei muß vor allen Dingen darauf hingewieſen werden, daß van Beek, wenn er Queckſilberchlorür niederſchlagen wollte, für dieſen Fall eine kalte Auflöſung von Queckſilber in wenig Salpeterſäure hätte bereiten müſſen, während im andern Falle, wie dies bei der Silberprobe ſtattfindet, eine warme Auflöſung in einer großen Menge Salpeterſäure bereitet wird. Hierdurch iſt aber eine

Digitized by Google

ſolche Verſchiedenheit der Umſtände bedingt, daß jede Vergleichung der Reſultate ganz unmöglich wird.

Allein wobei ich noch beſonders ſtehen bleiben muß, iſt der Umſtand, daß van Beek bei dem Gemenge aus für ſich bereitetem Queckſilberchlorür und beſonders dargeſtelltem Chlorſilber, in Vergleich mit reinem Chlorſilber, einen Unterſchied in der Färbung durch das Licht beobachtet haben will.

Wenn er bei dieſem aus Queckſilberchlorür und Chlorſilber beſtehenden Gemenge wirklich eine etwas geringere Färbung durch das Licht beobachtet hat, als bei reinem Chlorſilber, dann hat er ſicherlich gleichzeitig mit dem Queckſilberchlorür noch etwas aufgelöſtes Queckſilberſalz zugeſetzt. Ich beobachtete beim Vermengen von Queckſilberchlorür mit reinem Chlorſilber in Waſſer durchaus keinen Unterſchied in der Intenſität der Färbung, den man nicht aus dem Einfluſſe irgend eines eingemengten weißen Pulvers ableiten könnte.

Meinem Vermuthen nach iſt der Verſuch auf die Weiſe ausgeführt worden, daß, in der Abſicht, reines ſalpeterſaures Queckſilberoxydul darzuſtellen, von den 3 Milligr. Queckſilber ein Gemenge von ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul mit ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd erhalten wurde, wie dies auch bei einer ſo geringen Menge Queckſilber gar nicht anders möglich iſt. Van Beek hat dann ferner dieſe gemiſchte Löſung mit Kochſalz verſetzt und hierdurch einen Theil jener 3 Milligr. Queckſilber als Queckſilberchlorür niedergeſchlagen, während ein anderer Theil deſſelben als ſalpeterſaures Queckſilberoxyd in der Löſung zurückgeblieben iſt.

Digitized by Google

Endlich hat er dies Alles zusammen mit dem Chlorsilberniederschlage vermischt, und der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt.

Faßt man seinen Versuch, wie dies fast nicht anders möglich ist, von dieser Seite auf, so ist es immer das salpetersaure Queckſilberoxyd, keineswegs aber das Queckſilberchlorür, welches hier einen geringen Unterschied in der Färbung des Chlorsilbers bewirkt hat.

Otto, welcher die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Queckſilberoxyd erwähnt (Ausführl. Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl. Bd. 2, Abtheil. 3, S. 729), benutzt dieses Argument nicht zur Erklärung der in Rede stehenden Erscheinung, nämlich des störenden Einflusses, welchen Queckſilber auf die Silberprobe ausübt. Denn er sagt S. 761: „wenn das zu probirende Silber Queckſilber enthält, so giebt die Probe auf naſſem Wege ungenaue Resultate, weil das Queckſilber, indem es sich als Chlorür ausscheidet, einen Theil des Kochsalzes zersetzt.“ Die Bildung von Queckſilberchlorür wurde bereits oben widerlegt. Denn da man auch hier eine geringe Menge Queckſilber neben einer großen Menge Silber mit einem Ueberschusse von Salpetersäure erwärmt hat, so ist nicht abzusehen, wie salpetersaures Queckſilberoxydul sollte entstehen können, welches doch erforderlich ist, um mit Kochsalz Queckſilberchlorür zu bilden.

Die Sache verhält sich vielmehr so, daß zwischen Kochsalz und salpetersaurem Queckſilberoxyd eine Wechselzersetzung stattfindet, in Folge deren salpetersaures Natron und Queckſilberchlorid entstehen; das letztere aber löst sich auch in Wasser auf.

Digitized by Google

Bei einem kupferhaltigen Silber, welches zugleich auch etwas Queckſilber enthält, kommen noch andere eigenthümliche Erſcheinungen in Betracht, auf welche Wöhler zuerſt aufmerkſam gemacht hat. Verſetzt man eine Auflöſung von neutralem eſſigſaurem Kupferoxyde mit Queckſilberchlorid, ſo entſteht eine in Waſſer beinahe ganz unlösliche Doppelverbindung von baſiſch-eſſigſaurem Kupferoxyd mit Queckſilberchlorid, 2 Cu O. $C_4 H_3 O_3$ + 2 Hg Cl. Wenn nun Kupfer in der Legirung enthalten iſt, ſo würde, inſofern wirklich Kochſalz gleich anfangs in der ſalpeterſauren Queckſilber- und Silberlöſung die Entſtehung von Queckſilberchlorid veranlaßt, damit die Art der Wirkung des eſſigſauren Ammoniumoxydes oder Natrons erklärt ſein, indem alsdann durch Wechſelzerſetzung des ſalpeterſauren Kupferoxydes und z. B. des eſſigſauren Natrons eſſigſaures Kupferoxyd und ſalpeterſaures Natron entſtehen würden. Das eſſigſaure Kupferoxyd würde nunmehr mit dem Queckſilberchlorid in Verbindung treten und das obengenannte, in Waſſer ſchwerlösliche Doppelſalz bilden.

Allein dieſe Vorſtellungsweiſe bringt uns nicht weiter, da auch kupferfreies queckſilberhaltiges Silber dieſelbe Erſcheinung darbietet. Wenn überdies aus dem Queckſilber Queckſilberchlorid gebildet wird, ſo iſt die Silberprobe ungenau; und dieſe Anomalie wird grade durch eſſigſaures Natron aufgehoben.

Pelouze (Traité de chim. T. 3, p. 343, 2. édit.) ſagt einfach, man könne annehmen, daß, wenn die Löſung freie Eſſigſäure, aber keine freie Salpeterſäure enthalte, das Queckſilber bei der Silberprobe keine Zerſetzung des

Digitized by Google

Kochsalzes mehr veranlasse. Allein dies ist der einfache Ausdruck einer unbezweifelten Thatsache, ohne aber eine eigentliche Erklärung zu enthalten. — Er scheint an einer Verbindung des Quecksilbers mit Chlor festzuhalten, denn er sagt (p. 342): »le mercure absorbe une certaine quantité de chlore; le titre que l'on obtient est donc toujours trop élevé.«

Auch Rose (Analyt. Chemie, Bd. 1, S. 171) scheint dieser Ansicht beizupflichten, denn er sagt: „Durch die Beimengung einer sehr kleinen Menge von Quecksilberchlorür verliert es (das Chlorsilber) indessen die Eigenschaft, durch's Sonnenlicht gefärbt zu werden."

Um hier zu einiger Klarheit zu gelangen, mußten zwei Punkte, ganz unabhängig von einander, genauer untersucht werden: 1) daß eine geringe Menge Quecksilber neben einer großen Quantität Silber durch ein wenig Kochsalz vollständig niedergeschlagen wird, oder mit andern Worten, daß das Quecksilber, wenn es in geringer Menge zugegen ist, gleich mit den ersten Flocken des Chlorsilberniederschlages niedergerissen wird; 2) daß zur Fällung eines quecksilberhaltigen Silbers mehr Kochsalz erforderlich ist, als das Silber für sich allein verlangt. — Diese beiden Punkte wollen wir getrennt von einander betrachten, da sie wesentlich von einander verschieden sind. — Ich beginne mit dem letzten, als dem wichtigsten, und kann mich dabei kurz fassen, da ich mich so ausführlich über den wechselseitigen Niederschlag und den neutralen Punkt bei der gewöhnlichen Silberprobe verbreitet habe (S. 29).

Digitized by Google

Es wird mehr Kochsalz verlangt.

Hierbei müssen wir abermals zwei Punkte unterscheiden: a) die Bildung von Queckſilberchlorid aus salpetersaurem Queckſilberoxyd und Kochsalz, wobei Chlor verbraucht und dafür Silber in Rechnung gebracht wird; b) die Auflöslichkeit des Chlorſilbers in salpetersaurem Queckſilberoxyd.

Fangen wir mit dem letzten an.

Iſt Queckſilber in dem Silber enthalten, so befindet ſich in der salpetersauren Auflöſung des Silbers salpetersaures Queckſilberoxyd. Das letztere löſt nun eine beträchtliche Menge Chlorſilber auf, und zwar viel mehr, als dies bei salpetersaurem Natron der Fall iſt. Aus dieſer Auflöſung läßt ſich das Chlorſilber grade wie aus der Löſung in salpetersaurem Natron durch Kochsalz niederſchlagen. Es verhält ſich hierbei Alles ganz genau ebenſo, nur daß bei dem salpetersauren Queckſilberoxyd Alles in größerem Maaße ſtattfindet.

Man nehme eine ſorgfältig bereitete Löſung von salpetersaurem Queckſilberoxyd, in welcher Kochsalz keinen Niederſchlag hervorbringt, und die alſo frei iſt von Oxydul. Dieſe verſetze man mit salpetersaurem Silberoxyd, ſo daß das Queckſilberſalz in großem Uebermaaße vorhanden iſt, tröpfele alsdann etwas Kochsalzlöſung hinzu, ſo daß die Menge deſſelben grade hinreicht, um alles Silber niederzuſchlagen, und erwärme. Selbſt bei nicht ſtarker Verdünnung der Flüſſigkeit wird das Chlorſilber vollſtändig verſchwinden und eine klare Löſung erhalten werden.

Digitized by Google

Eine ſo bedeutende Auflöslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd bei Siedhitze läßt vermuthen, daß dieſe Löslichkeit auch ſchon bei gewöhnlicher Temperatur nicht unbedeutend ſein kann.

Beim Erkalten ſcheidet ſich viel Chlorſilber aus, aber es bleibt auch eine große Menge in Löſung. Aus dieſer abgekühlten Auflöſung ſchlägt Kochſalz abermals Chlorſilber nieder, wodurch alſo der unzweideutige Beweis geliefert iſt, daß man es hier mit einer Auflöſung von Chlorſilber in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd zu thun hat.

Wiederholt man denſelben Verſuch unter Zuſatz von eſſigſaurem Natron vor dem Erwärmen, und erhitzt hierauf zum Sieden, ſo bemerkt man, daß eine viel geringere Menge Chlorſilber aufgelöſt, und beim Erkalten in viel geringerer Menge abgeſchieden wird.

Auf einfachere Weiſe kann man die Erſcheinung, um welche es ſich in Betreff des ſtörenden Einfluſſes des Queckſilbers bei der Silberprobe handelt, gewiß nicht beobachten. Man tröpfele nur in eine Löſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd etwas ſalpeterſaures Silberoxyd und hierauf etwas mehr Kochſalzlöſung, als dem zugeſetzten Silber entſpricht. — Anfangs verſchwindet der gebildete Niederſchlag, allein wenn man größere Mengen von Silber und Kochſalz nimmt, ſo bleibt er conſtant. Fügt man nun wieder ſalpeterſaures Queckſilberoxyd hinzu, ſo löſt er ſich wieder auf und erſcheint endlich auf Zuſatz von Kochſalz, wovon man bereits eine beträchtliche Menge der Flüſſigkeit zugeſetzt hat, wieder.

Digitized by Google

Der Verſuch läßt ſich auch auf andere Weiſe anſtellen. Man verſetze eine Queckſilberchloridlöſung mit etwas ſalpeterſaurem Silberoxyd, worauf ein Niederſchlag entſteht, der auf Zuſatz von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd vollſtändig verſchwindet. Giebt man hierauf zu der klaren Auflöſung etwas Kochſalzlöſung, ſo erhält man einen reichlichen Niederſchlag.

Ueber die Wirkung des eſſigſauren Natrons habe ich folgenden Verſuch angeſtellt: Man giebt zu einer Auflöſung von Queckſilberchlorid etwas ſalpeterſaures Silberoxyd und löſt den entſtandenen Niederſchlag in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd. Hierauf erzeugt eſſigſaures Natron in der klaren Flüſſigkeit einen Niederſchlag von Chlorſilber, indem ſich eſſigſaures Queckſilberoxyd und ſalpeterſaures Natron bilden.

Schon Wackenroder (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 41, S. 317) hat die Löslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd erwähnt. Er ſagt, daß man aus einer Auflöſung von Cyanſilber in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd durch Salpeterſäure oder ſalpeterſaures Silberoxyd keinen Niederſchlag erhält, dagegen werden durch eine hinreichende Menge Cyanwaſſerſtoffſäure Cyanſilber und durch Chlorwaſſerſtoffſäure, ſowie durch Chlormetalle Chlorſilber daraus gefällt. Nach dieſer Bemerkung fährt er weiter fort: „Hingegen wird das Chlorſilber aus ſolcher Auflöſung leicht wieder gefällt durch Salzſäure, Chlornatrium oder Salmiak, ſowie auch ziemlich vollſtändig durch einen Ueberſchuß von ſalpeterſaurem Silberoxyd, aber nicht durch Salpeterſäure.“

Digitized by Google

Er bemerkt noch weiter, daß sich Queckſilberchlorür, grade wie Queckſilberbromür und Queckſilberjodür, in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd auflöſt, und dieſe Verbindungen aus einer ſolchen Löſung nur durch einen Ueberſchuß von Kochſalz gefällt werden können, nachdem erſt alles ſalpeterſaure Queckſilberoxyd in Queckſilberchlorid übergeführt iſt.

Auch Liebig hat ſeinerſeits die Löslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd beſtätigt (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 128) und gefunden, daß ſich aus einer heißen Löſung, beim Verdünnen und Abkühlen, Chlorſilber in Kryſtallen abſcheidet, und daß eſſigſaure Alkalien aus der Löſung des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd Chlorſilber niederſchlagen*).

Hiermit iſt die Erſcheinung eigentlich ſchon vollſtändig erklärt und die Function des eſſigſauren Natrons (von Gay-Luſſac gebraucht), ſowie die des eſſigſauren Ammoniumoxydes (von Levol angewandt) ermittelt. — Das ſalpeterſaure Queckſilberoxyd löſt eine große Menge Chlorſilber auf, allein das eſſigſaure Ammoniumoxyd oder Natronſalz veranlaſſen die Entſtehung von ſalpeterſaurem Natron oder Ammoniumoxyd und eſſigſaurem Queckſilberoxyd. Letzteres löſt aber nur äußerſt geringe Mengen Chlorſilbers auf.

Salpeterſaures Natron löſt, wie wir geſehen haben, Chlorſilber auf, aber im Vergleich mit dem ſalpeterſauren

*) Daß ſich Jodſilber in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd löſt, hat Preuß gezeigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 29, S. 328).

Digitized by Google

Queckſilberoxyd nur in ſehr geringer Menge; jedenfalls beſchränkt ſich alsdann, wenn man ein eſſigſaures Salz anwendet, der Fehler bei der Silberprobe auf den bei allen gewöhnlichen Silberproben einlaufenden Fehler, ausgenommen, daß das eſſigſaure Queckſilberoxyd noch ſein, wenn auch noch ſo geringes Löſungsvermögen geltend macht.

Das Chlorſilber von einer bei dem neutralen Punkte beendigten Silberprobe (S. 46) wurde von der Flüſſigkeit getrennt und mit Waſſer im Dunkeln ausgewaſchen. Hierauf wurde daſſelbe, fortwährend unter Lichtabſchluß, mit einer Auflöſung von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd übergoſſen, bei einer Temperatur von 15 bis 17° C. damit geſchüttelt, hierauf mit Waſſer verdünnt und zum Abſetzen hingeſtellt. Befand ſich Chlorſilber in der Löſung, ſo mußten in der in zwei Theile getheilten Flüſſigkeit ſowohl ſalpeterſaures Silberoxyd als Kochſalz einen Niederſchlag bewirken, grade wie bei der gewöhnlichen Silberprobe, wenn man an dem neutralen Punkte angelangt iſt. Auch in dieſem Falle war der neutrale Punkt erreicht geweſen und man ging abſichtlich von dem Chlorſilber aus, wie es eben erhalten worden war.

Kochſalz ſowohl als ſalpeterſaures Silberoxyd brachten in dieſer Flüſſigkeit einen Niederſchlag hervor; ebenſo, wie zu erwarten ſtand, eſſigſaures Natron und eſſigſaures Ammoniumoxyd. In beiden Fällen wurde das von dem ſalpeterſauren Queckſilberoxyd in Löſung gehaltene Chlorſilber niedergeſchlagen.

Wozu wird nun aber, wenn man eine Löſung von 1000 Milligr. Feinſilber und einigen Milligr. Queckſilber

Digitized by Google

hat, die Kochſalzmenge verwendet, welche mehr als 1000 CC. Zehntellöſung beträgt? Ich antworte darauf: Das Kochſalz ſtößt hier am Ende der Analyſe das Chlorſilber ebenſo aus der Auflöſung in ſalpeterſaurem Queckſilber aus, wie es bei der gewöhnlichen Silberprobe das Chlorſilber aus ſeiner Auflöſung in ſalpeterſaurem Natron ausſcheidet (S. 46).

Ich will dieſen Vorgang durch ein ähnliches Schema veranſchaulichen, wie dies bei der gewöhnlichen Silberprobe S. 45 ff. geſchehen iſt. Es iſt

A. aufgelöſt Queckſilber und Silber in Salpeterſäure	$\begin{cases} HgO.\ NO_5 \\ AgO.\ NO_5 \end{cases}$
zugeſetzt wird	NaCl
es entſteht ein Niederſchlag von . .	AgCl
gelöſt bleibt.	$\begin{cases} HgO.\ NO_5 \\ AgO.\ NO_5 \\ NaCl \\ NaO.\ NO_5 \end{cases}$

Neutraler Punkt.

B. In Löſung befinden ſich	$\begin{cases} HgO.\ NO_5 \\ AgO.\ NO_5 \\ NaCl \\ NaO.\ NO_5 \end{cases}$
zugeſetzt wird	NaCl
es entſteht ein Niederſchlag von . .	AgCl
gelöſt bleibt	$\begin{cases} HgCl \\ NaO.\ NO_5 \end{cases}$

Ich glaube, daß hiermit die zweite Frage (S. 194) vollkommen beantwortet iſt. Das Kochſalz muß bei einer Probe,

Digitized by Google

worin neben dem Silber noch Queckſilber vorkommt, vier Functionen verrichten:

a) Die Bildung von Chlorſilber;

b) Ausſcheidung des Chlorſilbers aus ſeiner Auflöſung in ſalpeterſaurem Natron;

c) Ausſcheidung des Chlorſilbers aus ſeiner Auflöſung in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, worin ſich daſſelbe in viel größerer Menge als in ſalpeterſaurem Natron auflöſt;

d) ſchließliche Bildung von Queckſilberchlorid.

Dadurch, daß das Kochſalz dieſe vier Functionen zu erfüllen hat, wird bei einer ſolchen Probe eine weit größere Menge deſſelben verbraucht, als bei einer Probe mit reinem Silber.

Es bleibt uns nun noch eine nähere Beleuchtung der S. 184 ff. erwähnten Reſultate von Gay-Luſſac und von van Beek übrig, wonach der Erſtere weniger Kochſalz nöthig hatte, als der angewandten Menge Queckſilber entſprach, während der Letztere genau ebenſoviel Kochſalz verbrauchte, als ob das Queckſilber Silber wäre.

Wenn man Dem, was ich bereits früher über die Löslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Natron mitgetheilt habe, und daß namentlich dieſe Auflöſung nach Aequivalentgewichten erfolgt, die nöthige Aufmerkſamkeit gewidmet hat, ſo wird man erkennen, daß wir in queckſilberhaltigem Silber ein Mittel beſitzen, welches ſehr geeignet iſt, uns eine tiefere Einſicht in dieſe wichtige Erſcheinung zu eröffnen. Denn hier können wir die Löslichkeit des Chlorſilbers ganz nach Willkühr, durch allmälig geſteigerten Zuſatz des ſalpeterſauren Queckſilberoxyds zu ſalpeterſaurem

Digitized by Google

Silberoxyd, vermehren, und haben nicht nöthig, mit Tropfen von Zehntelkochsalzlösung zu arbeiten, wie dies bei dem salpetersauren Natron der Fall ist, um uns über die in Wechselwirkung befindlichen Mengen Kenntniß zu verschaffen.

Der erste in dieser Richtung angestellte Versuch lieferte schon ganz überraschende Resultate. Es wurden 1 Grm. reines Silber und 0,108 Grm. Quecksilber in Salpetersäure gelöst und 5 CC. concentrirte Schwefelsäure (Monohydrat) hinzugegeben, wodurch die Probe, selbst bei einer so großen Menge Quecksilber, sehr gut von Statten geht*).

Das bei dieser Probe befolgte Verfahren war ganz dasselbe, wie bei zwei Controlproben. Es wurde nämlich auch bei dem quecksilberhaltigen Silber die Pipette mit Normalkochsalzlösung und darauf mit noch so viel Zehntellösung versetzt, als die Controlproben erforderten. Auf diese Weise war die dem Silbergehalt entsprechende Kochsalzmenge zugesetzt worden. Die Temperatur betrug 18° C.

Hierauf wurde die quecksilberhaltige Probeflasche aus einer Bürette mit Normalkochsalzlösung versetzt, sogleich tüchtig umgeschüttelt, und zuletzt so lange Tropfen für Tropfen zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand. Hierzu waren 11,48 CC. Normallösung nöthig. Diese waren also ausschließlich dazu verwendet worden, auf die 108 Milligrm. Quecksilber einzuwirken.

In 11,48 CC. normaler Kochsalzlösung sind 62,2

*) Es geht hieraus hervor, daß die Schwefelsäure die eigenthümlichen Erscheinungen der Silberprobe nicht verändert; auch war Salpetersäure in beträchtlicher Menge zugegen.

Digitized by Google

Milligrm. reines Kochsalz enthalten, da 1 CC. 5,4141 Milligrm. enthält. Diese 62,2 Milligrm. Kochsalz haben auf 108 Milligrm. Quecksilber gewirkt.

Zunächst sehen wir, daß weder die drei Resultate von Gay-Lussac, noch die neun Resultate von van Beek hiermit übereinstimmen. Nach Gay-Lussac verhielten sich 6 und 5 und 20 Milligr. Quecksilber wie 5 und 4 und 8 Milligr. Silber; nach van Beek hat 1 Milligr. Quecksilber ganz dieselbe Wirkung, wie 1 Milligr. Silber. — In dem eben erwähnten Versuche verhielten sich 108 Milligr. Quecksilber wie 114,8 Milligr. Silber, indem 11,48 CC. Normallösung 114,8 Milligrm. Silber niederschlagen.

Bei einer genaueren Betrachtung der Zahlen 108 und 62,2 erkennt man sofort, daß zwischen der Menge des Quecksilbers und Kochsalzes ein Aequivalentverhältniß stattfindet; denn es verhält sich 1250 : 731 = 108 : x; demnach ist x oder die mit 108 Milligr. Quecksilber aequivalente Menge Kochsalz gleich 63,1. Die Differenz zwischen der berechneten und gefundenen Menge beträgt 0,9 Milligr.; ein Unterschied, womit unter diesen Umständen, zumal man überdies noch mittelst einer Bürette mit Normallösung titrirte, zufrieden sein muß.

Demnach erzeugt Kochsalz in quecksilberhaltigem Silber einen Niederschlag, wozu grade so viel Kochsalz verbraucht wird, als zur Bildung von Chlorsilber und Quecksilberchlorid (Ag Cl und Hg Cl) nöthig sein würde. Das letztere Salz ist aber löslich und keineswegs unlöslich.

Von Quecksilberchlorür kann aus zwei Ursachen keine

Digitized by Google

Rede ſein. Erſtens würden in dieſem Falle (2500 : 731 = 108 : x) nicht 63,1 Milligr. Kochſalz, ſondern nur die Hälfte, alſo 31,6 Milligrm., nöthig geweſen ſein. Zweitens läßt ſich aus dem entſtandenen Niederſchlage ſämmtliches Queckſilber mit leichter Mühe durch Waſſer auswaſchen, und dieſes Waſchwaſſer enthält alsdann das Queckſilber in Form von Queckſilberchlorid, Hg Cl.

Wie iſt dies nun zu verſtehen, wenn alſo lösliches Queckſilberchlorid gebildet wurde? und wenn dieſes, indem es doch auf der andern Seite ſo leicht aus dem Chlorſilber durch Auswaſchen entfernt werden kann, zur Fällung eine aequivalente Kochſalzmenge verlangen ſoll?

Die Sache iſt ſo zu verſtehen. 108 Milligr. Queckſilber, in Form von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, löſen Chlorſilber im Verhältniſſe der Aequivalentgewichte auf. Um daſſelbe aus der Löſung niederzuſchlagen, iſt wiederum eine aequivalente Menge Kochſalz nöthig; und ein Aequivalent Kochſalz bildet dann gleichzeitig mit dem ſalpeterſauren Queckſilberoxyd Queckſilberchlorid und ſalpeterſaures Natron.

Drücken wir dies in Zahlen aus, ſo erhalten wir:

1 Grm. Silber und 0,108 Grm. Queckſilber erfordern zuſammen 0,541 Grm. und 0,063 Grm. Kochſalz.

Daraus entſtehen zuerſt 1,33 Grm. Chlorſilber.

Von dieſen bleiben aufgelöſt 0,155 Grm., wenn anfangs 0,541 Grm. Kochſalz zugeſetzt wurden.

Um dieſe 0,155 Grm. Chlorſilber aus ihrer Auflöſung niederzuſchlagen, alſo von den 0,175 Grm. ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, HgO. NO_5 (die aus 108 Milligr. Queck-

Digitized by Google

ſilber entſtanden ſind), loszureißen, ſind 0,063 Grm. Kochſalz erforderlich.

Während nun 0,155 Grm. Chlorſilber ausgeſchieden werden, entſtehen auf der andern Seite 0,146 Grm. Queckſilberchlorid, *welches gelöſt bleibt*.

Dieſer ganze Vorgang läßt ſich einfach in folgenden Worten in der Kürze zuſammenfaſſen: Verſetzt man eine Auflöſung von Queckſilber und Silber in Salpeterſäure mit Kochſalz, ſo werden erſt dann die letzten Antheile des Chlorſilbers gefällt, wenn die letzten Theilchen Queckſilber in Queckſilberchlorid übergeführt ſind.

Es mögen hier noch einige Verſuche erwähnt werden, um zu zeigen, daß jedesmal eine dem Queckſilber aequivalente Kochſalzmenge verbraucht wird, wenn man mit dem Zuſatze deſſelben genau bis zur Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages fortfährt. Es wurde zweimal 1 Grm. reines Silber abgewogen und die Probe a. mit 0,30375 Grm., die Probe b. mit 0,06525 Grm. Queckſilber verſetzt. Hierauf wurde in Salpeterſäure gelöſt und der Probe a. 24 Tropfen concentrirte Schwefelſäure (Monohydrat) hinzugefügt *). Bei der Analyſe ſelbſt bediente ich mich nicht einer Pipette mit normaler und darauf mit Zehntellöſung, ſondern einer blos mit *Normallöſung* gefüllten *Bürette*. Dies war hier vollkommen ausreichend. Außerdem wurde auch eine Normalſilberlöſung, aus 10 Grm. Silber in 1 Liter beſtehend, bereitet.

*) Mit Salpeterſäure allein läßt ſich die Probe ebenfalls recht gut ausführen; die Schwefelſäure gewährt keinen beſondern Vortheil.

Digitized by Google

Zu Anfang ſetzte man zu a und b ſoviel Normalkochſalzlöſung, als die gleichzeitig ausgeführten Controlproben verlangten, und darauf wurden a und b bis zur Grenze eines ſichtbaren Niederſchlages mit Normalkochſalzlöſung verſetzt.

Hierzu verlangte a 32,4 CC. Normallöſung
und b 7,1 „ „

Zur Probe abgewogen:		Gefunden:	Verbrauchte Kochſalzmenge:
Reines Silber 1 Grm.		1000 Silber	541,41
a Silber	1 Grm.	1000 Silber	541,41
Queckſilber	0,30375	300 Queckſilber	175,42
b Silber	1 Grm.	1000 Silber	541,41
Queckſilber	0,06525	65,8 Queckſilber	38,44.

Man ſieht, daß die gefundenen Kochſalzmengen genau die zur Bildung von Chlorſilber, Ag Cl, und Queckſilberchlorid, Hg Cl, erforderlichen Quantitäten ausdrücken. Hierüber iſt alſo kein Zweifel mehr; das Queckſilber wird, ebenſo gut wie das Silber, durch aequivalente Mengen Kochſalz ausgedrückt.

Was war nun bei dem Zurücktitriren mit Silber zu erwarten? Dieſes geſchah mit einer Normalſilberlöſung, wovon 1 CC. 10 Milligr. Silber enthielt.

Ich verwendete dazu die Probe b, welche 0,06525 Queckſilber enthielt.

Anfangs entſtand ein reichlicher Niederſchlag, der jedoch allmälig wieder verſchwand, ſobald ein Tropfen Normalſilberlöſung eine ſich alsbald wieder auflöſende Fällung ver-

Digitized by Google

urſachte. Es konnten zwar auf dieſe Weiſe die Grenzen eines bleibenden Niederſchlages nicht wahrgenommen werden*), dagegen ſuchte ich ſorgfältig durch tropfenweiſen Zuſatz die Grenzen des jedesmal verſchwindenden Niederſchlages auf.

Zur Erreichung dieſes Punktes waren 23,2 CC. normale Silberlöſung, d. i. 232 Milligr. Silber erforderlich, welche 200 Milligr. Queckſilber entſprechen, alſo dreimal ſoviel, als die vorhandene Menge Queckſilber beträgt (65,3.3=195,75).

Hieraus glaube ich zu dem Schluſſe berechtigt zu ſein, daß eine aus 1 Aeq. ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, $HgO.NO_5$, 1 Aeq. ſalpeterſaurem Silberoxyd, $AgO.NO_5$ und 1 Aeq. Chlorſilber, AgCl, oder, wenn man will, aus 1 Aeq. Queckſilberchlorid, HgCl, und 2 Aeq. ſalpeterſaurem Silberoxyd, $2\,AgO.NO_5$ (ſicherlich hier mit ſalpeterſaurem Natron verbunden) beſtehende Verbindung gebildet wurde.

Eine genauere Unterſuchung über den wechſelſeitigen Niederſchlag bei queckſilberhaltigem Silber ſcheint noch wichtigere Reſultate zu verſprechen, als bei der gewöhnlichen Silberprobe. Da jedoch die Sache für die Probe ſelbſt nicht von Wichtigkeit iſt, ſo habe ich mich bis jetzt noch nicht genauer damit befaßt. Zu dem vorliegenden Zwecke war es hinreichend, zu unterſuchen, ob zwiſchen Queckſilber und

*) Soviel hat ſich indeſſen gezeigt, daß weit unterhalb 7,1 CC. Normalſilberlöſung der Niederſchlag ſchon aufgelöſt wurde, demnach bei einer geringeren Menge, als der Kochſalzmenge entſpricht, welche zu dem in Löſung befindlichen Queckſilber erforderlich geweſen war.

Digitized by Google

Kochſalz ein Aequivalentverhältniß ſtattfindet. Daß dem wirklich ſo iſt, haben wir geſehen. Hat man Queckſilber und Silber zuſammen, und kennt man die Menge des einen von beiden Metallen, ſo läßt ſich die Menge des andern durch die Probe finden.

Noch eine Bemerkung möge man mir in Betreff der Probe queckſilberhaltigen Silbers geſtatten. Es fragt ſich nämlich, wie es ſich hier mit dem Einfluſſe der Temperatur verhält. Wir haben geſehen, daß ſalpeterſaures Natron bei höherer Temperatur eine größere Menge Chlorſilber, als bei niederer Temperatur, auflöſt. Wenn alſo nun hier zur Erreichung der Grenze des Niederſchlages eine dem vorhandenen Queckſilber aequivalente Kochſalzmenge verbraucht wird, ſo müßte demnach die Löslichkeit des Chlorſilbers in ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd bei allen Temperaturen gleich groß ſein. Das iſt aber nicht der Fall (S. 196), und daher wäre auch Dasjenige, was ich darüber mitgetheilt habe, falſch.

Dieſe Schwierigkeit iſt indeſſen ſehr bald gelöſt. Bei der gewöhnlichen Silberprobe hat man einen Ueberſchuß von ſalpeterſaurem Natron; die Temperatur iſt hierbei mit ein Factor für den Grad der Löslichkeit. Enthält nun die Probe einen Ueberſchuß von ſalpeterſaurem Queckſilberoxyd, ſo hat auch in dieſem Falle die Temperatur ihren Einfluß auf den Grad der Löslichkeit. Wenn man indeſſen bei der Probe des queckſilberhaltigen Silbers Kochſalz bis zur Grenze eines Niederſchlages zugeſetzt hat, ſo iſt kein ſalpeterſaures Queckſilberoxyd mehr vorhanden, ſondern Alles in Queckſilberchlorid verwandelt.

Digitized by Google

In dem Queckſilberchlorid iſt aber das Chlorſilber nur ſehr wenig löslich (S. 27).

Zuletzt iſt noch die Frage zu beantworten, ob man nach der dritten Methode, alſo auf dem neutralen Punkte, ebenſo wie nach der erſten Methode, wenn man mit Kochſalz bis zur Grenze eines Niederſchlages titrirt, den Feingehalt des queckſilberhaltigen Silbers um ebenſo viel zu hoch findet, und ob man demnach bei Anwendung dieſer beiden Methoden auch ebenſo viel mehr Kochſalz nöthig hat, als das Silber für ſich allein verlangt.

Die Antwort hierauf iſt bereits gegeben: nämlich auf den ſogenannten neutralen Punkt kann man in dieſem Falle nicht titriren, es ſei denn, daß man mit ſehr kleinen Mengen Queckſilber arbeitet, da letzteres, wegen der nur geringen Differenz der Aequivalentgewichte des Queckſilbers und Silbers von $^1/_{13}$, das wahre Ergebniß ungenau macht, wie dies bei den Proben von Gay-Luſſac und van Beek der Fall iſt (S. 183—187).

Gay-Luſſac fand 6 und 5 Milligrm. Queckſilber gleich 5 und 4 Milligr. Silber und 20 Milligr. Queckſilber gleich 8 Milligr. Silber. Nach der erſten und zweiten Methode hätte er, nach genauer Berechnung und bei ſorgfältigem Arbeiten, 6 Grm. Queckſilber = 6,5 Grm. Silber; 5 Queckſilber = 5,4 Silber und 20 Queckſilber = 21,6 Silber finden müſſen.

Die dritte Methode liefert hierbei ſo complicirte Reſultate, daß nur eine genaue Unterſuchung das nöthige Licht darüber verbreiten kann. Und wie könnte man einen Niederſchlag als Anhaltspunkt wählen, der zum Theile bleibt,

Digitized by Google

zum Theile verſchwindet, wie es bei queckſilberhaltigem Silber weit ober- und unterhalb des neutralen Punktes der Fall iſt?

Die Reſultate von van Beek ſcheinen nach der erſten Methode erhalten zu ſein, alſo durch Fällen mit Kochſalz bis zur Grenze eines wahrnehmbaren Niederſchlages. Nach der dritten Methode wäre eine ſolche Uebereinſtimmung unmöglich geweſen; eine Uebereinſtimmung, die jedoch nur eingebildet iſt, und außerdem hier zu dem Irrthume verleiten könnte, als ob 1350=1250 wäre.

Bei meinen drei Proben mit einer Bürette verhielten ſich 108 Milligr. Queckſilber wie 114,8 Milligr. Silber

303,75 „ „ „ 324 „ „

65,25 „ „ „ 71 „ „

Die Proben van Beek's beweiſen daher, daß mit zu kleinen Mengen gearbeitet wurde, als daß man die Wahrheit hätte erreichen können.

Noch ein Wort über meine Verſuche, um zu prüfen, ob die dritte Methode beim Probiren von queckſilberhaltigem Silber anwendbar iſt.

Zu der Probe mit 0,108 Queckſilber (S. 202), welche 11,48 CC. Normalkochſalzlöſung verlangt hatte, um das Queckſilber zu zerſetzen, wurden 5,74 CC., alſo die Hälfte jener Menge, an Normalſilberlöſung hinzugeſetzt. Nach dem Schütteln und Abſetzenlaſſen des Niederſchlages wurde die Flüſſigkeit in zwei gleiche Theile getheilt, worauf Kochſalz und Silber in jeder der beiden Hälften einen Niederſchlag erzeugten. Wegen der weſentlichen Verſchiedenheit beider war jedoch eine Vergleichung unter einander nicht

Digitized by Google

möglich. Der durch Silberlösung bewirkte Niederschlag war grau und bestand aus sehr kleinen Krystallen, welche, bei sehr starker Vergrößerung betrachtet, Octaëder zu sein schienen. Eine genaue Bestimmung war nicht möglich*).

Hierauf wurden nochmals 5,74 CC. Normalsilberlösung zugesetzt, so daß nun alles Kochsalz, welches zur Sättigung des Queckſilbers gedient hatte, wieder durch Silberlösung neutralisirt war. Nach dem Umschütteln wurde die Flüssigkeit in zwei Theile getheilt, worauf Kochsalz- und Silberlösung wiederum Niederschläge erzeugten, welche ebenso wenig ein Vergleichen mit einander gestatteten, da der erstere eine weiße, der andere eine graue Farbe besaß. Der Silberniederschlag war jedoch in diesem Falle viel unbedeutender und löste sich theilweise wieder auf, grade wie S. 206 bereits erwähnt ist.

Wo daher der neutrale Punkt bei queckſilberhaltigem Silber liegt, konnte ich nicht ermitteln. Soviel kann ich indessen aus meinen Wahrnehmungen schließen, daß die dritte Methode, bei größeren Mengen von Queckſilber, ohne

*) Ich habe auf diese Verschiedenheit bereits in der Note S. 40 aufmerksam gemacht. Lassen wir es auch dahingestellt sein, ob die Krystalle wirklich Octaëder sind, so ist doch sicher, daß man das Chlorsilber nicht im flockigen, sondern krystallisirten Zustande erhält, wenn man das in Lösung befindliche Chlorsilber, von welchem früher die Rede war, durch salpetersaures Silberoxyd aus der Lösung niederschlägt. Bei einer gewöhnlichen Silberprobe erhält man nur wenig, bei 15 bis 17° C. etwa höchstens 1,33 Milligr. davon. Wenn man aber Queckſilber und Silber gemeinschaftlich auflöst, mit Kochsalz bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages fällt, und nun mit Silberlösung zurücktitrirt, so kann man dasselbe in beliebiger Menge erhalten, wenn man nur die Mengen des Queckſilbers und Silbers danach einrichtet.

Digitized by Google

über die Lage des neutralen Punktes genaue Kenntniß zu haben, nur fehlerhafte Resultate liefern kann.

Im Vorbeigehen will ich auf die Existenz eines Doppelsalzes von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Queckſilberoxyd = $AgO.NO_5 + HgO.NO_5$ aufmerksam machen. Dieses Salz löst sich sehr leicht in Wasser, ohne durch dasselbe zersetzt zu werden, und krystallisirt in Prismen. Es unterliegt keinem Zweifel, daß dieses Salz es ist, welches auf dem neutralen Punkte dem Kochsalze widersteht und oberhalb desselben eine größere Menge Kochsalz zu seiner Zersetzung resp. zur Ausscheidung des Silbers erfordert. Denn die Flüssigkeit enthält im Augenblick, wo der neutrale Punkt erreicht ist,

$HgO.NO_5$ } zu einer chemischen Verbindung
$AgO.NO_5$ } vereinigt.

Na Cl

$NaO.NO_5$.

Dieses Doppelsalz von salpetersaurem Queckſilberoxyd und salpetersaurem Silberoxyd ist von Berzelius angeführt (Lehrbuch 1845, Bd. 3. S. 930).

v. Bonsdorff (Ann. de chim. et de phys. T. 44, p. 189 u. 244, 1830) hat eine Reihe sehr wichtiger Untersuchungen über Doppelchlorüre und namentlich auch über solche, die für unsern Gegenstand von Interesse sind, mitgetheilt. Er bemerkt, daß eine Lösung von Queckſilberchlorid Lackmusflüssigkeit röthet, daß aber die rothe Farbe augenblicklich verschwindet, wenn man eine Lösung von Kochsalz, Chlorkalium, Chlorbaryum, Manganchlorür, sowie noch anderer Chlormetalle zusetzt.

Digitized by Google

Zur Darstellung der Verbindung Queckſilberchlorid-Chlornatrium verſetzt er eine bei gewöhnlicher Temperatur geſättigte Kochſalzlöſung mit gepulvertem Queckſilberchlorid, läßt beide ſo lange mit einander in Berührung, bis Nichts mehr aufgelöſt wird, filtrirt hierauf und läßt das Filtrat unter einer Glocke über Schwefelſäure verdunſten. Er erhielt kleine nadelförmige Kryſtalle, in Form von unregelmäßigen ſechsſeitigen Säulen, welche nach der Formel: NaCl + 2 HgCl + 4 aq. zuſammengeſetzt waren. — Es gelang ihm nicht, mehr als Eine Verbindung der beiden Chlorüre zu erhalten. Chlorkalium bildet deren drei mit Queckſilberchlorid: KCl + 4 HgCl + 4 aq. — KCl + 2 HgCl + 2 aq. — KCl + HgCl + aq.

Ein anderes von v. Bonsdorff dargeſtelltes Salz verdient hier ebenfalls erwähnt zu werden. Es iſt dies eine Verbindung von drei Chlorüren, aus Chlorkalium, Queckſilberchlorid und Kupferchlorid beſtehend: 3 (KCl + HgCl) + Cu Cl + HO. Man erhält daſſelbe durch Auflöſen von 1 Thl. Chlorkalium, ½ Thl. Kupferchlorid und 2 Thln. Queckſilberchlorid. Das Salz kryſtalliſirt beim freiwilligen Verdunſten in Prismen (Berzelius, Jahresb. Bd. 15, S. 171).

Außer dem ſalpeterſauren Natron haben wir in der auf dem neutralen Punkte befindlichen Flüſſigkeit der Silber-Queckſilberprobe angenommen:

$$HgO.\ NO_5$$
$$AgO.\ NO_5$$
$$Na\ Cl.$$

Digitized by Google

Nehmen wir auf 2 Aequivalente der ersten 1 Aeq. der zweiten und 4 Aeq. der letzten Verbindung an, so haben wir, nur in anderer Form, ganz dasselbe, was wir vorhin besprochen haben, mit Weglassung des salpetersauren Natrons, nämlich:

Ag Cl (Chlorsilber)

Na Cl + 2 Hg Cl.

Kochsalz. Quecksilberchlorid.

Diese letzte Verbindung ist bekannt und bildet ein Lösungsmittel für Chlorsilber.

Es wird Quecksilber mit dem Silber niedergeschlagen.

Ein zweiter Theil der Erscheinung, den ich bisher im Allgemeinen noch nicht in die Erklärung aufgenommen habe (S. 194), ist im Folgenden enthalten. Das zuerst aus einer quecksilberhaltigen Silberlösung niedergeschlagene Chlorsilber enthält etwas Quecksilber. — Gay-Lussac gelang es, durch allmäliges Fällen des Silbers (S. 182) sämmtliches Quecksilber mit dem Chlorsilber niederzuschlagen, wenn die Menge des in der Flüssigkeit enthaltenen Quecksilbers gering war, und z. B. auf 1 Grm. Silber ½ Milligrm. betrug. Viel Quecksilber kann auf diese Weise unmöglich an dem Chlorsilber haften; denn bei Anwesenheit einer größeren Menge Quecksilbers bleibt die ganze Masse gelöst.

Diese eigenthümliche Erscheinung, weit entfernt, mit dem bereits Besprochenen im Widerspruche zu stehen, beruht vielmehr auf einer ganz anderen Ursache, als die zuerst be-

Digitized by Google

ſprochene Erſcheinung. Was wir jetzt weiter behandeln wollen, würde nicht den geringſten Einfluß auf die Kochſalzmenge haben, wenn dieſe Erſcheinung für ſich allein auftreten würde.

Es mag vielleicht auffallend erſcheinen, daß Roſe (Anal. Chemie, Bd. 2, S. 213) und Freſenius (Qual. Anal. 1847, S. 261) des Anhängens von Queckſilberſalzen an Chlorſilber mit keinem Worte erwähnen. Beide ſtimmen darin überein, daß aus den Auflöſungen des ſalpeterſauren Silberoxyds und ſalpeterſauren Queckſilberoxyds das Silber durch Chlorwaſſerſtoffſäure vollſtändig abgeſchieden wird, während das Queckſilber in Löſung bleibt.

Wie iſt dies nun mit dem Reſultate Gay-Luſſac's in Einklang zu bringen?

Ein einfacher Verſuch wird die Sache entſcheiden können. Eine Auflöſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd wurde mit Kochſalz niedergeſchlagen, hierauf etwas ſalpeterſaures Queckſilberoxyd zugeſetzt und die Maſſe tüchtig gemengt. Die eine Hälfte des Gefäßinhaltes wurde ſo aufbewahrt, die andere Hälfte auf ein Filtrum gebracht und mit Waſſer ausgewaſchen. Nachdem beide an demſelben Orte und zu gleicher Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgeſetzt wurden, färbte ſich der erſtere Niederſchlag nicht, während dagegen der andere ſeine Farbe ſchnell veränderte.

Derſelbe Verſuch wurde wiederholt, indem diesmal die beiden Hälften auf zwei Filtra gebracht wurden. Die eine wurde im zerſtreuten Tageslichte, die andere gar nicht ausgewaſchen. Als man beide gleichzeitig der Einwirkung des

Digitized by Google

vollen Tageslichtes aussetzte, färbte sich die ausgewaschene Hälfte augenblicklich, während die andere weiß blieb.

Daher haben sowohl Gay-Lussac, als auch Rose und Fresenius Recht.

Wir haben es demnach in diesem Falle nicht mit einem chemischen Vorgange, sondern mit einer Flächenanziehung zu thun, welche durch das Auswaschen aufgehoben wird. Mehr läßt sich darüber nicht sagen. Denkt doch vielleicht noch Jemand an ein gleichzeitiges Niederschlagen von Queckſilberchlorür, so braucht er den Niederschlag nur auszuwaschen und dann der Einwirkung des Lichtes auszusetzen.

Und daß es bei dem Versuche Gay-Lussac's (S. 182) salpetersaures Queckſilberoxyd und nicht Queckſilberchlorid ist, welches vermöge der Flächenanziehung dem Chlorſilber anhaftet, liegt außer allem Zweifel; denn so lange eine Flüſſigkeit Silber im Ueberſchuſſe enthält, kann Queckſilberchlorid Chlorſilber niederschlagen. Berzelius (Lehrbuch 1845, Bd. 3, S. 896) bereitet sogar auf diese Weise neutrales salpetersaures Queckſilberoxyd, nämlich durch Versetzen einer Löſung von salpetersaurem Silberoxyd mit Queckſilberchlorid.

Die zuletzt besprochene Erscheinung gehört daher nicht in das Gebiet der Chemie, sondern steht außerhalb der Grenzen der chemischen Thätigkeit.

Es giebt Beispiele von solcher Flächenanziehung in Menge. Ich will gar nicht einmal von der Schwierigkeit reden, womit man beim Auswaschen gelatinöser Körper, wie Thonerde und Eisenoxydhydrat, zu kämpfen hat, sondern nur die allbekannte Thatsache anführen, mit welcher

Digitized by Google

Hartnäckigkeit der schwefelsäure Baryt den salpetersauren Baryt selbst nach tüchtigem Auswaschen zurückhält. — Kocht man eine Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Zinkoxyd mit Kali, so bleibt, trotz der Leichtlöslichkeit des Zinkoxyds in Kalihydrat, doch mit dem niedergeschlagenen Kupferoxyde immer noch etwas Zinkoxyd gemengt. Wenn man aus einer Lösung von Silber und Zink in Salpetersäure durch Kochsalz Chlorsilber niederschlägt, so hält dieser Niederschlag mit Hartnäckigkeit etwas salpetersaures Zinkoxyd zurück. Das Chlorsilber zieht in Folge seiner flockigen Beschaffenheit viele Körper, sowohl im gelösten als auch fein vertheilten Zustande an.

Es war nun noch ein Punkt zu erledigen, nämlich die Frage, ob essigsaures Natron oder essigsaures Ammoniumoxyd, welche den nachtheiligen Einfluß des Queckſilbers ausgleichen, auch in bemerkbarem Grade lösend auf Chlorsilber einwirken, und auf diese Weise das Lösungsvermögen des salpetersauren Natrons unterstützen.

Wenn dies der Fall wäre, so hätte man die Ungenauigkeit blos vermindert, nicht aber aufgehoben.

Zu dem Zwecke löste ich 1 Grm. Silber und 0,1 Queckſilber in Salpetersäure, vermischte die Lösung mit 10 Grm. reinem essigsauren Natron und bewerkstelligte die Silberprobe in gewöhnlicher Weise. Sie ergab 999,75 Silber, während die Controle 1000 ergab.

Bei einer andern Probe mit 1 Grm. reinem Silber und 0,1 Queckſilber, welche mit 10 CC. kaustischem Ammoniak und 15 CC. concentrirter Essigsäure (letztere war im

Digitized by Google

Ueberſchuſſe zugegen) verſetzt war, lieferte 999,75, die Controle ergab 1000.

Die Differenz muß der Schwierigkeit zugeſchrieben werden, womit man bei der Beobachtung zu kämpfen hat. Der Natur der Sache nach müßte man ſogar etwas mehr als 1000 finden, wenn eſſigſaure Salze zugeſetzt worden ſind. Das eſſigſaure Natron und Ammoniumoxyd werden allerdings bei dem Probiren queckſilberhaltigen Silbers mit Vortheil verwendet, allein man darf nicht erwarten, daß man bei ſolchen Quantitäten, wie ich ſie angewandt habe, eine klare Flüſſigkeit erhält. Beſonders unangenehm iſt es, daß ſie beim Umſchütteln aufſchäumt, und daß mit dem Schaume eine beträchtliche Quantität Chlorſilber jedesmal an die Oberfläche geſchleudert wird. Indeſſen kann man die Probe ganz wohl beendigen, freilich nicht mit der äußerſten Genauigkeit. Bei Anwendung von eſſigſaurem Natron wird die Flüſſigkeit heller, als bei Anwendung von eſſigſaurem Ammoniumoxyd mit einem Ueberſchuſſe von Eſſigſäure.

Elftes Kapitel.

Aequivalentgewicht des Silbers und Kochſalzes.

Den in dieſem Werke überall gebrauchten Aequivalentgewichten liegen folgende Zahlen zu Grunde: Silber = 1349,66; Chlor = 443,28; Natrium = 287,44. Hiernach verlangen alſo 1349,66 Silber 443,28 + 287,44 = 730,72 Kochſalz, und demnach erfordert 1 Grm. Silber

Digitized by Google

0,54141 Kochsalz zur Sättigung nach dem Verhältnisse der Aequivalente.

Es sei mir gestattet, diese Zahlen auf maaßanalytischem Wege einer genaueren Prüfung zu unterwerfen, denn dieselben sind, mit Ausnahme der Versuche von Pelouze, auf anderem Wege gefunden worden. Da wir indessen bei der Maaßanalyse immer auf der Gewichtsanalyse fußen, und da uns diese als Ausgangspunkt dient, so war es nicht nothwendig, und zur Vermeidung von Fehlern nicht einmal vortheilhaft, die Titrirmethode ausschließlich einzuhalten. Es war vielmehr besser, Silber abzuwägen, in Salpetersäure aufzulösen, 100 CC. reines Wasser, hierauf eine abgewogene Menge reines Kochsalz hinzuzufügen und mit Zehntelkochsalzlösung fertig zu titriren.

Mohr (l. c. S. 40) giebt an, daß er durch Abwägen von 1 Grm. reinem Silber und Zusatz von 100 CC. einer Lösung, welche im Liter 5,414 Grm. Kochsalz enthielt, vollständige Neutralisation beobachtet habe: „Ich habe öfters die Probe gemacht, daß aus reinen Stoffen in dieser Art bereitete Flüssigkeiten vollkommen richtig waren; daß 100 CC. dieser Kochsalzlösung die Lösung von 1 Grm. Feinsilber so ausfällten, daß die abgeklärte Flüssigkeit, in zwei Theile getheilt, weder mit Silberlösung noch mit Kochsalzlösung eine Trübung verursachten".

Zwei bemerkenswerthe Umstände sind es, die uns hierbei besonders auffallen: daß Mohr nämlich in der angeführten Stelle des Einflusses der Temperatur mit keinem Worte erwähnt, und daß er zweitens auch keinen Niederschlag beobachtet hat. Hätte er wirklich den neutralen Punkt

Digitized by Google

erreicht gehabt, so mußte er in jeder Hälfte der Flüssigkeit einen deutlichen Niederschlag entstehen sehen; war aber der neutrale Punkt nicht erreicht, so hätte er entweder mit Kochsalz oder mit Silberlösung einen Niederschlag wahrnehmen müssen.

Pelouze (Comptes Rendus, T. 20, p. 1047) hat auf diese Weise mit Chlornatrium eine Reihe von Versuchen angestellt. Er löste 2 bis 6 Grm. reines Silber in Salpetersäure auf, und verdünnte die Lösung mit 100 bis 150 Grm. Wasser. Hierauf setzte er eine abgewogene Menge von Chlornatrium hinzu, sodaß letzteres in geringem Ueberschusse zugegen war, und titrirte mit einer Zehntelsilberlösung bis zur Grenze.

Auf diese Weise erhielt er für 1 Grm. Silber:

0,54158
0,54125 } Kochsalz.
0,54139

Im Mittel 0,54141.

Von der Art und Weise, wie er sein Silber im reinen Zustande erhielt, spricht er nicht, sondern er nennt es »de l'argent parfaitement pur«. Das Kochsalz hatte er erhalten: a durch Zersetzung von schwefelsaurem Natron mittelst Chlorbaryum; b durch Zerlegung von kohlensaurem Natron mittelst Chlorwasserstoffsäure; c sehr reines Steinsalz. — Das Kochsalz war entweder bei 200 ° C. getrocknet, oder geschmolzen.

Nimmt er mit Marignac das Aequivalentgewicht des Silbers zu 1349,01 und das des Chlors zu 443,20 an, so ist das Aequivalentgewicht des Natriums nach seinen

Digitized by Google

Versuchen 287,17, und das des Kochsalzes 730,37. — Ich lasse nun meine eigenen Versuche folgen.

Den Ausgangspunkt derselben bildet chemisch reines Silber, welches nach der ausführlicher beschriebenen Methode durch Schmelzen von Chlorsilber mit kohlensaurem Natron bereitet, und worin keine Spur irgend eines fremden Metalles zu entdecken war. Hiervon wurde zweimal 1 Grm. abgewogen und in einer Probirflasche jede Portion in 5 CC. Salpetersäure aufgelöst.

Ferner wurden 0,54 Grm. lange Zeit bei 300° C. getrocknetes, reines, farbloses und wasserhelles Steinsalz, worin keine Spur fremder Bestandtheile entdeckt werden konnte, in 100 CC. reinem Wasser gelöst, und zu der Silberlösung gegeben. Die Probirflasche wurde umgeschüttelt und hierauf mittelst Tropfen der Zehntellösung fertig titrirt. Bei der ersten Probe betrug die Temperatur 20° C., bei der zweiten 18°,5 C. Die Zehntelkochsalzlösung war gleichfalls aus reinem Kochsalz bereitet, und enthielt 5,4141 Grm. im Liter, sodaß 1 CC. 20 Tropfen enthielt und jeder Tropfen $= 1/20$ Milligr. war. Eine Silberlösung hatte die gleiche Stärke. Die erste Probe war mit einem andern Stück Steinsalz als die zweite ausgeführt.

0,54 Grm. Kochsalz wurden nur zugesetzt, um mit Zehntelkochsalzlösung bis zu Ende titriren zu können. Der Voraussetzung nach fehlten noch 0,00141 Kochsalz bis zur Erreichung des neutralen Punktes (S. 46).

Um diesen Punkt leicht und genau zu treffen, wurde Zehntelkochsalzlösung genau bis zur Grenze eines sichtbaren Niederschlages zugesetzt. Hierauf wurde mit Zehntelsilber-

Digitized by Google

lösung zurücktitrirt, wovon, wenn genau gearbeitet worden war, bei der herrschenden Temperatur für die erste Probe 24, für die zweite 23 Tropfen erforderlich waren, um genau wieder an der bekannten Grenze anzukommen.

Die beiden Proben a und b ergaben:

I. a	Tropfen Zehntelkochsalzlösung	92
b	„ „	90
II. a	Tropfen Zehntelsilberlösung	24
b	„ „	23

Demnach a I. minus der Hälfte von II. = 80 Tropfen.
b I. „ „ „ „ II. = 78,5 „

20 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung = 1 CC. enthalten 0,^{mgr}54141 Kochsalz; daher jeder Tropfen 0,^{mgr}02707; demnach kommen, unter Hinzufügung der abgewogenen Menge von 0,54 Grm. Kochsalz, auf

a 0,54217 Grm. Kochsalz.
b 0,54213 „ „

Diese Resultate zeigen eine vollständig ausreichende Uebereinstimmung; allein sie weichen von denen von Pelouze, sowie von Andern ab. Und diese Abweichung ist von genugsamer Bedeutung.

Die Probe wurde mit reinem, bei 300°C. getrocknetem, aus chemisch reiner Soda und reiner Chlorwasserstoffsäure bereitetem Kochsalze wiederholt. Auch hier wurde 1 Grm. reines Silber in Arbeit genommen, die Lösung desselben mit 0,54 Grm. Kochsalz in 100 CC. Wasser versetzt, hierauf mit Zehntelkochsalzlösung bis an die Grenze eines sichtbaren Niederschlages vorwärts und dann mit Zehntelsilber-

Digitized by Google

lösung rückwärts titrirt, bis die bezeichnete Grenze wieder erreicht war. Das Ergebniß war bei 17°,5 C.:

I. Tropfen Zehntelkochsalzlösung 98
II. „ Zehntelsilberlösung 22,
daher I. minus der Hälfte von II. =87.

Nach dieser Probe finden wir, wenn der neutrale Punkt, und das ist der eigentlich chemische Punkt, erreicht ist, auf 1 Grm. Silber:

0,542355 Kochsalz,

also 0,00016 Grm. mehr, als das Steinsalz ergeben hatte.

Das Mittel aus meinen drei Versuchen ist:

0,542215.

Lassen sich nun die Resultate von Pelouze hiermit in Uebereinstimmung bringen? Er fand im Mittel:

0,54141.

Zwar nicht vollständig; allein sie nähern sich doch einander. Dies wird sich namentlich bei einer genaueren Betrachtung der Art und Weise, wie Pelouze gearbeitet hat, zeigen. Er wägt z. B. 1 Grm. reines Silber ab, löst in Salpetersäure auf, setzt dazu Wasser und z. B. 0,544 Kochsalz und titrirt nun mit Silber zurück, nicht bis auf den neutralen Punkt, sondern bis an die Niederschlagsgrenze. Von der verbrauchten Menge Silberlösung zieht er die damit correspondirende Kochsalzmenge ab und sagt alsdann, das noch übrig bleibende Kochsalz sei mit 1 Grm. Silber äquivalent. Dies ist jedoch unrichtig; denn Alles, was zwischen dem neutralen Punkte und der Niederschlagsgrenze liegt, zieht er zuviel ab (S. 109).

Digitized by Google

Betrug die Temperatur bei seiner Probe 20 ° C., so wird dieses „zuviel" durch 0,6 Milligr. Silber oder 0,325 Milligr. Kochsalz ausgedrückt. Hierdurch erleiden seine Resultate eine Modification, und verwandeln sich, wenn man sie auf den wahren chemisch neutralen Punkt bezieht, in 0,54141 + 0,000325 = 0,541735.

Will man die Pelouze'sche Zahl als die richtige gelten lassen, so muß man dieselbe, da er seine Probe bei 20 ° C. genommen hat, in 0,541735 verwandeln; denn diese drückt alsdann nach seinem Versuche den richtigen Werth aus, indem sie sich auf den chemisch neutralen Punkt bezieht.

Ich fürchte jedoch, daß Pelouze nach seiner Methode mit der Silberlösung die Grenze überschritten und daher zuviel Kochsalz abgezogen hat, und halte dafür, daß die Zahl für das Kochsalz etwas höher ist.

Ein Ueberschreiten ist sehr leicht möglich. Denn wenn Pelouze bei 20 ° C. gearbeitet hat, dann ist sein Resultat, bezogen auf den neutralen Punkt, in Vergleich zu dem Mittel aus meinen drei Proben:

		Differenz.
Pelouze	0,541735	0,00048
Mulder	0,542215	oder $\frac{1}{1100}$.

Ich hatte indessen keinen Grund, im Verlaufe dieses Buches eine andere Zahl, als 0,54141 zu gebrauchen; allein richtig ist dieselbe nicht. Ich bemerke hierbei, daß man bei der Silberprobe zur Bereitung der Normallösung in Zukunft wohl thun wird, für 1 Grm. Silber 0,542 reines Kochsalz abzuwägen. Allein ich wollte die bereits vorhandenen Aequivalentzahlen des Silbers und Kochsalzes

Digitized by Google

nicht noch durch eine neue Zahl vermehren. Die Chemie gewinnt bei diesen fortwährenden Veränderungen, welche nur kleine Mengen betreffen, Nichts, wenn sie nicht grade auf ein neues Gesetz hinführen. Und dazu ist innerhalb der Aequivalentgewichte noch keine Aussicht.

Pelouze fand auf dieselbe Weise, mit Zugrundelegung der Zahlen 443,20 für das Chlor, und 1349,01 für das Silber, für

		Levol.	Marignac.
Chlorkalium	932,50	932,49	932,34.
Chlor . . .	443,20		
Kalium. .	489,30.		

Das Chlorkalium von Pelouze war durch Erhitzen von chlorsaurem Kali, Krystallisiren und Trocknen, unter denselben Bedingungen, wie das Kochsalz, dargestellt.

Levol hat dasselbe Verfahren wie Pelouze eingeschlagen.

100 Silber schlugen nieder 49,556 Chlorammonium.
49,517 „

Hieraus folgt für die Menge

des Stickstoffes . . . . 175,58 und 174,78
im Mittel . . . . . 175,08.

Chlorbaryum, bei 200° C. getrocknet, oder in einer Röhre über der Lampe bei einer unter der Glühhitze bleibenden Temperatur erhitzt:

Chlorbaryum	1301,14	Baryum	857,94
	1301,14		857,94
	1301,36		858,16.

Digitized by Google

Chlorstrontium, ebenfalls bei 200° C. getrocknet, oder in einer Röhre über der Lampe erhitzt:

Chlorstrontium	991,32	Strontium	548,12
	991,12		547,92.

Die beiden letzten Salze waren wiederholt umkrystallisirt.

Pelouze hat außerdem noch Chlorverbindungen von Silicium, Phosphor und Arsen auf dieselbe Weise untersucht. Ich übergehe dieselben (siehe Comptes Rendus, T. 20, p. 1052 ff.).

Diese sämmtlichen Proben von Pelouze sind mit der besprochenen Abweichung behaftet, daß er mit Zehntelsilberlösung zurücktitrirt und deshalb den neutralen Punkt nicht erreicht hat. Er fand vielmehr, je nach dem Grade der Löslichkeit des Chlorsilbers in den Nitraten von Kali, Ammoniumoxyd, Baryt und Strontian, den Silbergehalt, in Vergleich mit der angewandten Menge der Chlormetalle, zu hoch.

Wie wichtig diese Sache auch ist, so ist doch hier nicht der Ort zu einer ausführlicheren Behandlung derselben. Zur Erläuterung für das Probiren des Silbers muß ich jedoch noch folgende Untersuchung mittheilen.

Eine gewöhnliche Silberprobe wurde mit verschiedenen salpetersauren Salzen versetzt. Daß sich in 100 CC. Wasser und 0,787 Grm. salpetersaurem Natron, bei 15—17° C., 1,33 Milligr. Chlorsilber auflösen, ist bekannt (S. 53).

Wurden nun andere Nitrate von Alkalien und alkalischen Erden in bekannten Mengen der Silberprobe beigefügt, und die Resultate mit den bei Anwendung von bloßem Kochsalze erhaltenen verglichen, so konnte man daraus den

Digitized by Google

lösenden Einfluß der zugesetzten salpetersauren Salze kennen lernen. Natürlich muß man stets von derselben Temperatur ausgehen. Und wenn man auch freilich hieraus den Einfluß, welchen z. B. salpetersaures Kali allein ausübt, nicht ermitteln kann, da die Flüssigkeit auch stets gleichzeitig salpetersaures Natron enthält, so kann man aus solchen Versuchen doch immerhin Etwas lernen.

Ich habe mich auf Untersuchung des Einflusses von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natron und salpetersaurer Magnesia beschränkt.

Bei diesen Proben, denen jedesmal 1 Grm. reines Silber zu Grunde liegt, wurde ganz nach der gewöhnlichen Weise verfahren, und die salpetersauren Salze *vor* der Normallösung zugesetzt. Die Menge des zugesetzten salpetersauren Salzes betrug jedesmal 2 Grm.; die Temperatur 18°,5 C. Nachdem mit Kochsalz aufwärts und mit Silber zurücktitrirt war bis auf den neutralen Punkt, erhielt ich folgende Resultate:

	Mit Kochsalz bis zur Grenze.	Unterh. d. neutr. Punktes u. daher v. d. ersten Reihe abzuziehen.
a Gewöhnliche Silberprobe	1000	0,575 Milligr.
b dito mit 2 Grm. salpeters. Natron	1000,4	nicht bestimmt (s. S. 49).
c „ „ „ „ „ Kali	999,9	0,525 Milligr.
d „ „ „ „ Magnesia	999,7	0,4 „

Es folgt also hieraus, daß salpetersaures Kali, vor Allem aber salpetersaure Magnesia die Löslichkeit des Chlorsilbers in salpetersaurem Natron nicht nur nicht vergrößern, sondern dieselbe selbst noch etwas zu vermindern scheinen.

Digitized by Google

Dieſe Verſchiedenheit muß bei Aequivalentgewichtsbeſtimmungen durch Maaßanalyſe wohl beachtet werden.

Der Leſer wird aus dem S. 107 Mitgetheilten folgern, daß ungeachtet in den drei letzten Proben a, c, d der Silbergehalt auf den neutralen Punkt berechnet iſt, ſich derſelbe ſtellen wird für:

a	999,425	und	bezogen	auf	die	Controle	= 1000
c	999,375	„	„	„	„	„	999,95
d	999,30	„	„	„	„	„	999,88*).

Mag man von irgend einem beliebigen Chlormetalle ausgehen, ſo iſt der neutrale Punkt der einzige, welcher chemiſche Wahrheit ausdrückt.

*) Die Differenzen ſind, wie man ſieht, Fehler der Analyſe und nicht eine Folge der Einwirkung der ſalpeterſauren Salze. Der neutrale Punkt iſt ganz unabhängig davon.

Digitized by Google

Zweiter Abschnitt.

Die Methode.

Erstes Kapitel.

Die Apparate.

Das Verfahren, das Silber auf maaßanalytischem Wege zu bestimmen, gehört zu den wenigen ausgezeichneten Methoden, deren praktische Anwendung in der That Nichts zu wünschen übrig läßt. Es läßt sich bis jetzt nicht absehen, daß man jemals von dem Principe, worauf dieselbe beruht, irgendwie wird abweichen können, und was den dazu erforderlichen Apparat betrifft, so läßt derselbe, mit Ausnahme der Waage, eine Einfachheit zu, wie sie fast bei keiner Untersuchung möglich ist, oder gar darin übertroffen wird. — Dem Chemiker bietet das Probiren des Silbers auf nassem Wege eine Quelle reicher Belehrung; ich wenigstens bedaure, diese Methode nicht schon viel früher genauer studirt zu haben.

Die folgenden Kapitel betrachte man blos von rein praktischem Gesichtspunkte aus. Ich habe mich nach Kräften bemüht, Alles so zu beschreiben, wie es in der Praxis vorkommt.

Digitized by Google

Die Waagen. Es wird jetzt nicht mehr gefragt, welche Genauigkeit man bei dem Probiren des Silbers verlangt, ſondern man fordert die größtmögliche Genauigkeit, inſofern ſich dieſelbe auf einfache Weiſe erlangen läßt. Bei der Einfachheit der übrigen Apparate muß übrigens die Bedingung geſtellt werden, daß man eine vorzügliche Waage von ausgezeichneter Genauigkeit und Empfindlichkeit zum Abwägen des zu probirenden Silbers zur Verfügung habe. Wenn man auch ſelbſt keine größere Genauigkeit der Reſultate als auf $^1/_{1000}$ verlangt, ſo iſt dennoch eine Waage erforderlich, welche bei einer Belaſtung von 1 Grm. noch für $^1/_2$ Milligr. empfindlich und genau iſt. Man kann indeſſen ohne Schwierigkeit die Genauigkeit der Methode bis auf $^1/_{10,000}$ bringen, und Jeder, der geſunden Verſtand und gute Augen hat, kann es ſehr leicht in wenigen Tagen dahin bringen. Man ſtrebe daher ſtets danach, die äußerſte Genauigkeit zu erreichen. Zu dieſem Zwecke bedarf man einer für $^1/_{20}$ Milligr. empfindlichen und genauen Waage, bei einer Belaſtung jeder Schale von 1 Grm.

Die Beſchreibung einer guten Probirwaage, der dazu gehörigen Gewichte, ſowie der Manipulationen beim Wägen ſelbſt, gehören nicht hierher.

Zum Abwägen des Kochſalzes iſt eine ſonſt gute Waage erforderlich. Es iſt darüber nichts Beſonderes zu erwähnen, als daß dieſelbe für 1 Milligr. empfindlich ſein muß.

Von größter Wichtigkeit iſt das Abwägen des zu probirenden Silbers. Man bedarf dazu eines beſtimmten Gewichtes von Feinſilber, z. B. 1002 Milligr., und von Legirungen ſoviel, daß z. B. 1002 Milligr. Silber darin enthalten

Digitized by Google

ſind. Von der Genauigkeit, mit welcher man das Metall abwägt, hängt die Richtigkeit des Reſultats der Probe ab. Will man auf $^1/_{1000}$ genau probiren, ſo wäge man auf $^1/_2$ Milligr. genau ab; um die Genauigkeit der Probe auf $^1/_{10000}$ zu treiben, muß man das Silber oder die Legirung auf $^1/_{20}$ Milligr. genau abwägen.

Das Silber oder die Legirung muß die Geſtalt eines ſchmalen Streifens haben, der mit einem Meſſer von hartem Stahle auf der ganzen Oberfläche rein abgekratzt iſt, und nun mit den Fingern nicht mehr berührt werden darf. Alsdann ſchneide man mittelſt einer harten Metallſcheere, inſofern man nicht bei der Unterſuchung von Legirungen, wegen der Liquation, genöthigt iſt, mehrere Stückchen gleichzeitig zur gemeinſchaftlichen Probe abzuwägen, drei Stückchen, welche zuſammen möglichſt nahe das verlangte Gewicht beſitzen. Sind die drei Stückchen zu leicht, ſo ſetze man an die Stelle von einem der drei ein größeres; ſind ſie dagegen zu ſchwer, ſo kneipe man mittelſt der Metallſcheere ein Wenig ab. Iſt das Geſammtgewicht nun noch etwas zu hoch, ſo ſtreiche man eins der Stückchen über eine harte Feile, wobei man daſſelbe jedesmal mit einer Zange von der Waage nimmt, und hierauf in eine andere ſtarke Zange faßt, um es über die Feile zu ſtreichen. Man unterlaſſe nicht, nach dem jedesmaligen Feilen auf die Zange zu klopfen, welche das Silberſtreifchen feſthält, um die daran haftenden Silberpartikelchen zu entfernen. Muß das Feilen wiederholt werden, ſo muß man jedesmal ein anderes Silberſtreifchen nehmen, damit das vorhergehende Zeit hat,

Digitized by Google

ſich abzukühlen. Durch das Feilen findet eine für das Abwägen ſtörende Temperaturerhöhung ſtatt.

Wenn das Gleichgewicht beinahe hergeſtellt, aber das Silber noch etwas zu ſchwer iſt, ſo reibe man ein Stückchen Silber auf einen mattgeſchliffenen Kieſelſtein. Glaubt man, daß das Gleichgewicht hergeſtellt ſei, ſo laſſe man Alles auf der Waage abkühlen, und halte ſich nicht eher überzeugt, daß das Gleichgewicht hergeſtellt ſei, bis Alles mindeſtens zwei Minuten lang im Gleichgewicht geblieben iſt.

Hierauf bringt man die drei Stückchen unmittelbar von der Schale der Probirwaage, welche letztere man mittelſt einer Zange anfaßt, in die Probirflaſche. Der Vorſicht halber klopfe man einmal auf die Zange, womit man das Schälchen über die Flaſche hält, damit etwa noch daran haftende Silbertheilchen in die Flaſche fallen.

Es iſt durchaus unzweckmäßig, das Silber in kleinere Stückchen zu zerſchneiden, und das Einſtehen der Waage durch kleine Silberſplitterchen zu bewirken. Denn einmal kann man die Reinheit derſelben nicht ſo gut beurtheilen, als bei größeren Stückchen; dann könnte leicht an dem Trichter, deſſen man ſich in dieſem Falle bedient, um ſie in die Flaſche zu füllen, eine Spur hängen bleiben, oder an den Wänden der Probirflaſche in die Höhe ſpringen, und würde in der Folge von der Salpeterſäure nicht aufgelöſt werden.

Hierzu kommt noch, daß man, um auf $\frac{1}{20}$ Milligr. genau zu wägen, nicht daran denken darf, Silberpartikelchen von dieſer Feinheit auf die Waage bringen, oder davon wegnehmen zu können.

Digitized by Google

Man muß bei dem Abwägen des Silbers zu einer jeden Probe dieſelbe Geduld haben, die man nothwendigerweiſe auf das Verfertigen kleiner Gewichte für ſehr empfindliche Waagen verwenden muß. Wer dieſe Geduld nicht beſitzt, kann keine genaue Probe zu Stande bringen.

Nur noch zwei Bemerkungen. Man biege die drei Silberſtreifchen etwas um, damit man dieſelben bequem von der Schale nehmen kann, und wenn man ſich des Kieſelſteins bedient, reibe man nicht die rauhen Kanten des Silbers, alſo nicht diejenigen, welche man gefeilt hat, auf demſelben. Die größte Schwierigkeit bei dem Wägen verurſachen die feinen Silberſplitterchen der Feile, welche bisweilen ſehr hartnäckig an dem Silberſtückchen haften, oder leicht abfallen.

Die Meßgefäße. Die Methode beruht auf der Beſtimmung des Volumens; man bedarf daher genauer Meßgefäße. Ihre Zahl beläuft ſich auf drei: eine Literflaſche (oder, wenn man im Großen arbeitet, eine Zehnliterflaſche); eine Pipette von $\frac{1}{10}$ Liter oder 100 CC. Inhalt. Beide müſſen für die Temperatur von 15° C. mit großer Genauigkeit verfertigt ſein. Drittens endlich einen Apparat, mittelſt deſſen man Tropfen von conſtanter Größe erhalten kann.

Fig. 1.

Die Maaßflaſchen fertigt man ſich ſelbſt an, und wählt am zweckmäßigſten die in Fig. 1 abgebildete Geſtalt. Es iſt eine Literflaſche, deren Hals einen Durchmeſſer von 16^{mm} hat. — Ueber das Anfertigen und

Digitized by Google

Fig. 2.

Graduiren derselben, sowie über die Art und Weise des Ablesens vergleiche man Mohr's Titrirmethode.

Die Pipette ist in Fig. 2 dargestellt. Sie besitzt bei 15° C. eine Capacität von 100 CC.; das heißt also, wenn dieselbe mit reinem Wasser von 15° C. genau bis an die Marke gefüllt ist, und man läßt das Wasser ausfließen, so viel als eben auf einmal ausfließt, ohne das Zurückbleibende mit zu rechnen, so muß das Gewicht desselben möglichst genau 100 Grm. betragen *).

Die ganze Pipette habe eine Länge von $0^m,4$, der Bauch eine solche von $0^m,15$. Die Röhren ober- und unterhalb des Bauches dürfen nicht weiter als 2 bis $2\frac{1}{2}^{mm}$ sein. Die Spitze muß gut in der Flamme abgerundet, stumpf und unten plattgeschliffen sein, Fig. 3.

Die Röhren müssen von starkem Glase sein, und die ganze Pipette muß Dauerhaftigkeit besitzen.

Aus freier Hand zu pipettiren hat zwar

*) Streng genommen ist eine solche Genauigkeit nicht erforderlich, leistet aber gute Dienste. Es möchte sehr schwierig, wenn nicht unmöglich sein, dieselbe bei 15° C. genau von einer Capacität =100 CC. zu erhalten; denn man darf die Marke nicht willkürlich höher oder tiefer an der Röhre anbringen. Der geeignetste Ort für die Marke ist dicht oberhalb des Bauches der Pipette, etwa 3^{cm} darüber.

Digitized by Google

keine Schwierigkeit, allein es ist unmöglich, den Inhalt der Pipette aus freier Hand, ohne die Flüssigkeit in zitternde Bewegung zu versetzen, in die Probirflasche abfließen zu lassen. Durch diese Bewegung wird aber das stetige Abfließen gestört. Wer daran zweifelt, versuche es einmal, ob es ihm gelingt, aus freier Hand stets eine gleiche Flüssigkeitsmenge aus einer Pipette abfließen zu lassen. Durch die Waage wird man sich überzeugen, daß man bisweilen sehr beträchtliche Fehler macht. Aber außerdem erwärmt man auch die Pipette durch die Hand, was in noch höherem Grade durch den warmen Athem wegen der großen Nähe der Fall ist. Dies sind aber Alles kleine Fehlerquellen, die vermieden werden müssen, und leicht vermieden werden können.

Fig. 3.

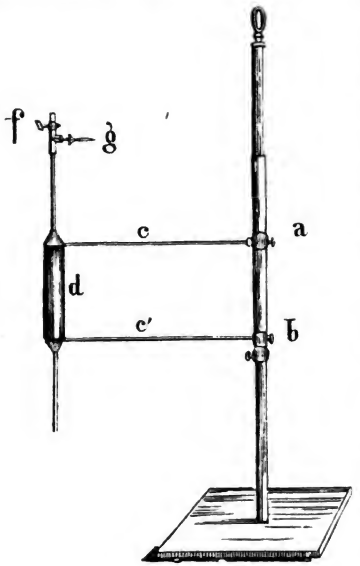

Fig. 4.

Man hat daher ein Stativ mit einem Halter für die Pipette nöthig.

Die Einrichtung eines solchen Stativs kann sehr verschieden sein. Fig. 4 zeigt eine solche Vorrichtung. Ein in dem Tische oder

Digitized by Google

in einem beſonderen Fuße befeſtigter ſtarker eiſerner Stab trägt eine kupferne, leicht um den Stab drehbare Hülſe a, welche unten durch einen kupfernen mit einer Klemmſchraube b verſehenen Ring unterſtützt wird.

Die Hülſe läßt ſich daher leicht drehen, ſowie auch aufwärts bewegen. Dieſe Hülſe umſchließen die ringförmigen, mit Klemmſchrauben verſehenen Enden von zwei kupfernen Armen c c′, welche die Pipette d tragen.

Vermittelſt dieſer Arme kann die Pipette bequem in verticaler Richtung aufwärts, ſowie in horizontaler Richtung bald rechts, bald links bewegt werden. Man kann dieſelbe dahin bewegen, wo ſie gefüllt wird, und hierauf wieder über die Flaſche bringen, in welche man den Inhalt bis an die Marke ausfließen läßt. Die dazu gehörigen Gefäße ſtehen alle um das Stativ herum.

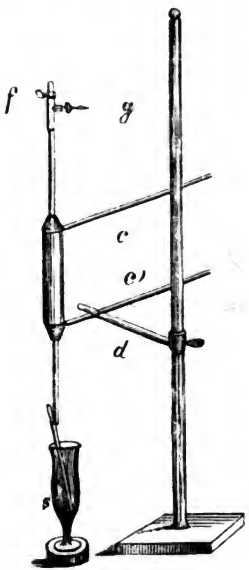

Fig. 5.

Um die Pipette beim Abfließenlaſſen bis an die Marke, ſowie nachher beim Entleeren ihres ganzen Inhaltes in die Probirflaſche vor jeder Erſchütterung zu ſchützen, iſt an der Stelle, welche ſie bei dem Abfließenlaſſen einnimmt, eine Stütze, Fig. 5 d, angebracht, auf welcher der Arm c′ ruht.

Digitized by Google

Um den Inhalt der Pipette abfließen zu lassen, ist eine eigene Vorrichtung nöthig. Wenn die Flüssigkeit etwa $0^m,02$ über der Marke steht, und das Ganze, was an Normallösung zuviel in der oberen engen Röhre enthalten ist, nur 1 Tropfen beträgt, so ist es unmöglich, beim Schließen der Pipette mittelst des Fingers, durch vorsichtiges Zulassen von Luft die Flüssigkeit genau bis an die Marke abfließen zu lassen. Hierbei kommt es wiederum auf die größtmögliche Genauigkeit an. Um auf $^1/_{10000}$ genau zu probiren, darf man nicht vergessen, daß es vor allen Dingen dabei auf die Menge der zugesetzten Normallösung ankommt, nachdem man das Silber auf $^1/_{2000}$ Grm. genau abgewogen hat. Es kommt nicht so sehr darauf an, daß man die äußerste Grenze bei der Analyse erreicht, als daß man die Pipette jedesmal genau bis an die Marke füllt.

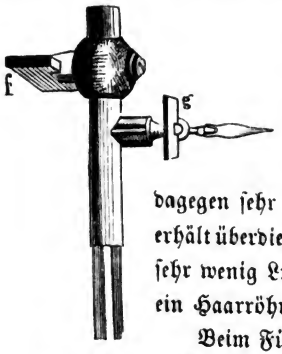

Fig. 6.

Zu diesem Zwecke habe ich eine kupferne Röhre an das obere Ende der Pipette gekittet, Fig. 6, welche mit zwei Hahnen, f und g, versehen ist. Der Hahn f ist sehr weit, g dagegen sehr eng durchbohrt. Der Hahn g erhält überdies, wenn er geöffnet ist, auch nur sehr wenig Luft, da an dem Ende der Röhre ein Haarröhrchen luftdicht aufgesetzt ist.

Beim Füllen der Pipette ist der Hahn f geöffnet. Das Füllen geschieht, wie sogleich beschrieben werden wird, von unten. Durch den Hahn f wird daher, wenn die Normalkochsalzlösung eintritt, die in

der Pipette enthaltene Luft ausgetrieben, und der Hahn geschlossen, sobald die Flüssigkeit ungefähr $0^m,02$ oberhalb der Marke steht.

Der Hahn g war während dieser Operation geschlossen. Will man nun aber die Flüssigkeit bis auf die Marke abfließen lassen, so geschieht dies vermittelst des Hahnes g, welcher selbst eine sehr enge Durchbohrung besitzt, und außerdem in Folge des aufgekitteten Haarröhrchens der Luft nur sehr langsam einzutreten gestattet. Dadurch wird es möglich, daß man die Flüssigkeit ganz genau bis an die Marke einstellen kann. Ueber das Ablesen siehe Mohr's Titrirmethode.

Sobald die Lösung bis an die Marke herabgesunken ist, wird der Hahn g geschlossen, worauf man alsdann die Probirflasche unter die Pipette bringt, und den weiten Hahn f plötzlich ganz öffnet, damit eine reichliche Menge Luft in die Pipette einströmen kann.

Mit Beachtung der später zu beschreibenden Vorsichtsmaaßregeln ist es möglich, auf diese Weise folgende Resultate zu erzielen. Die Pipette war mit Normallösung von 15° C. gefüllt. Die Resultate stützen sich auf die drei Wägungen auf einer bis zu 1 Milligr. empfindlichen Waage. Wie man sieht, war die Pipette etwas zu groß:

I.	a	100,441
	b	100,438
	c	100,437.
	Im Mittel	100,439.

Ich denke, daß man mit der Genauigkeit vollkommen zufrieden sein kann, denn sie beträgt $\frac{1}{25,000}$.

Digitized by Google

Die S. 139 erwähnten Differenzen sind nicht größer.

Ich habe dieselben Bestimmungen mit anderen, aber kleineren Pipetten, unter Beobachtung aller möglichen Vorsichtsmaaßregeln, wiederholt:

Die eine ergab bei 10 ° C.	100,345
	100,342
Differenz	0,003
Eine andere bei 5 ° C. . .	100,360
	100,358
Differenz	0,002
Eine dritte bei 20 ° C. . .	100,150
	100,150
Differenz	0,00
Eine vierte bei 20 ° C. . .	100,184
	100,180
Differenz	0,004.

Die höchste Differenz beträgt $\frac{1}{25000}$.

Allein man darf keine der bereits mitgetheilten und in der Folge noch mitzutheilenden Bemerkungen vernachläßsigen, wenn man eine solche Genauigkeit im Abfließenlassen der Pipette erreichen will. Wenn man aus freier Hand pipettirt und die gewöhnliche Abstrichmethode befolgt, so muß man sehr zufrieden sein, wenn man den Silbergehalt auf $\frac{1}{4}$ Milligr. genau bestimmt. Ich beobachtete auf diese Weise, selbst bei vorzüglichen Pipetten, Differenzen von 20 und 40 Milligr. in der Menge der ausgeflossenen Normallösung. Das Vibriren der Flüssigkeit innerhalb der Pipette ist wohl sicherlich die vorzüglichste Ursache dieser Fehler.

Digitized by Google

Wenn nämlich der Inhalt der Pipette fast entleert ist, so wird durch die Erschütterung etwas von der Flüssigkeit an den untersten Theil des Bauches der Pipette geschleudert, wodurch alsdann ein theilweise rascheres Nachtröpfeln verursacht wird.

Bei einer Pipette mit gutem Abflusse muß dieser Nachtropfen, wenn ein solcher erscheint, stets eine gleiche Anzahl von Secunden nöthig haben; im andern Falle ist das Instrument nicht brauchbar.

Man erwidert mir vielleicht hierauf, daß ich an Kleinigkeiten hänge. Nun wohl; wir wollen näher zusehen. Wenn 1 CC. = 20 Tropfen oder 1004 Milligr. Normallösung ist, so wiegt jeder Tropfen 50 Milligr. Diese entsprechen 0,5 Milligr. Silber. Begeht man daher beim Abfließenlassen der Pipette einen Fehler von ½ Tropfen, so hat dieser allein bei der Silberprobe einen Fehler von 0,25 Silber zur Folge; bei einem Fehler von 1 Tropfen beträgt derselbe für die Silberprobe 0,5 Silber.

Ich wiederhole daher nochmals, daß man bei dem Pipettiren aus freier Hand bei der Silberprobe auf ¼ Milligr. nicht sicher sein kann.

Die Sache ist wichtig genug, um sich darüber vollständig ins Klare zu setzen. Ich habe einen praktischen und mit der Pipette sehr vertrauten Chemiker, welcher meine Differenzen groß fand, veranlaßt, seinerseits die Genauigkeit des Pipettirens aus freier Hand zu prüfen. Er bediente sich dabei einer Pipette, wie sie in Holland üblich sind, und strich dieselbe vor dem Ausfließen auf einem Glase ab; nach dem Ausfließen wurde begreiflicher Weise nicht

Digitized by Google

abgestrichen. Bei Anwendung von Wasser von 15°,5 C. erhielt er bei sechs Wägungen folgende Resultate:

		Differenz.	
99,945	Grm.	0	Grm.
99,957	„	0,012	„
99,9575	„	0,0125	„
99,965	„	0,020	„
99,979	„	0,034	„
99,988	„	0,043	„

Nur ein einziges Mal war die Differenz gleich 0; außerdem betrug die kleinste Differenz 12, die höchste 43 Milligr., oder beinahe 1 Tropfen Normallösung. Daraus ergiebt sich im Durchschnitte für den Silbergehalt eine Unsicherheit von ¼ Milligr., wenn man die Pipette aus freier Hand abtropfen läßt.

Entgegnet mir vielleicht Jemand: „meine Hände kann ich ruhiger halten, und habe daher solche Differenzen nicht zu befürchten"; so antworte ich hierauf, daß sich Niemand darauf verlassen darf, seine Hände während der ganzen Dauer der Operation so ruhig halten zu können. Und für den Fehler, den man begeht, ist es einerlei, ob man die Hände am Anfang oder erst zu Ende der Operation bewegt. Ist die Flüssigkeit einmal erschüttert, so dauert die hierdurch veranlaßte Vibration fort, bis der letzte Tropfen ausgeflossen ist, und der Fehler ist auf diese Weise in jedem Falle gewiß. Man braucht dies freilich nicht bei jeder Probe vorauszusetzen; geschieht es aber einmal unter 10 Proben, so ist diese Probe wenigstens ungerau.

Digitized by Google

Gay-Luſſac hat dies ſehr wohl eingeſehen, wenn er es auch nicht beſtimmt in Worten ausdrückt. Aber ſicherlich geſchah es nicht ohne Grund, daß er ſeine Pipette unbeweglich machte, indem er dieſelbe in ein Stativ befeſtigte.

Die Pipette iſt, ſo gut wie die Waage, ein Hauptinſtrument, und für die Silberprobe von nicht geringerer Bedeutung als dieſe. Da ich die Pipette auf andere, als die gewöhnliche Weiſe, nämlich durch hydroſtatiſchen Druck von unten her fülle, ſo habe ich keine lange Pipette nöthig, um aus der Tiefe einer Flaſche die Flüſſigkeit aufſaugen zu können. Da aber meine Pipette nicht zum Aufſaugen dient, ſo braucht der obere Theil auch nicht lang zu ſein. Da ferner die Flüſſigkeit nicht, wie bei der Gay-Luſſac'ſchen, von oben einfließt, braucht dieſelbe auch von oben her nicht weit zu ſein. Sie iſt im Gegentheil daſelbſt ſehr eng, und geſtattet aus dieſem Grunde die größte Genauigkeit beim Ableſen.

Ferner ſind die Uebergänge vom Bauche nach den Röhren kegelförmig, und nicht, wie dies meiſtens der Fall iſt, halbkugelförmig. Die kegelförmige Geſtalt befördert den gleichmäßigen Abfluß.

Beim Füllen der Pipette läßt man das Niveau der Flüſſigkeit nicht höher als $0^m,02$ über die Marke ſteigen, was man, wie ich weiter unten beſchreiben werde, erreichen kann; $0^m,02$ beträgt in der Röhre nicht mehr, als das Volumen von 1 Tropfen.

Fig. 7.

Die Ausflußſpitze, Fig. 7, iſt halbkugelförmig in der Flamme geſchmolzen, dann aber das unterſte Ende flach abgeſchliffen, ſo zwar, daß die

Schlifffläche 4mm Durchmesser hat. Dieser Umstand ist sehr wichtig, indem die Flüssigkeit auf diese Weise blos diese Fläche, und nicht zugleich auch die seitlichen Theile der Röhre benetzen kann. Beim Füllen der sorgfältig verfertigten Pipette muß man auf das Abfließen derselben eine ebenso große Sorgfalt verwenden. Dies muß auf einmal geschehen und der letzte, noch nachkommende Tropfen darf nicht mitgenommen werden. Die Pipette ist um so besser, je vollständiger die Flüssigkeit mit einem Male ausfließt.

Ich muß endlich noch ausdrücklich darauf aufmerksam machen, wie unumgänglich nöthig es ist, nicht allein die Ausflußspitze, sondern die ganze innere Fläche der Pipette rein zu halten. Nachdem der Inhalt entleert ist, muß über die ganze Innenfläche eine möglichst gleichmäßig dünne Flüssigkeitsschichte verbreitet sein. Wenn dies nicht bei jeder Probe der Fall ist, so kann das erhaltene Resultat unmöglich auf Genauigkeit Anspruch machen. Da es nun viele Substanzen giebt, die fettiger Natur sind, oder sich wenigstens wie Fette verhalten, indem sie das Anhaften von Flüssigkeiten an festen Körpern verhindern, so muß die Pipette nicht nur rein sein und bleiben, sondern man muß außerdem sehr sorgfältig darauf achten, daß im Innern der Pipette nirgends Stellen sind, über welche die dünne Schichte der Flüssigkeit schnell wegzieht. — Dieser Uebelstand kann veranlaßt werden sowohl durch unreine Normallösungen, als auch durch Unreinigkeit der Gefäße, worin dieselben bereitet wurden, oder auch durch einen unreinen Stöpsel, womit die Flasche verschlossen war. — Tritt dieser Fall

Digitized by Google

ein, ſo muß die Normallöſung weggegoſſen werden; ſie iſt dann für die Probe unbrauchbar.

Man muß die Pipetten, auch wenn ſie ſcheinbar ganz rein ſind, mittelſt einer verdünnten Kalilauge, hierauf mit heißer Salpeterſäure und zuletzt mit Waſſer reinigen, und jedesmal vor Beginn der Probe tüchtig mit Normallöſung ausſpülen.

Wenn die Pipette nicht gebraucht wird, ſo verſchließt man dieſelbe, und zwar oben vermittelſt des Hahnes, und unten durch ein an dem einen Ende zugeſchmolzenes Glasröhrchen mit durchbohrtem Korke, welches die Spitze der Pipette aufnimmt und luftdicht verſchließt. Die in der Pipette zurückgebliebene Kochſalzlöſung darf nicht verdunſten; die Pipette muß daher unmittelbar nach dem jedesmaligen Gebrauche verſchloſſen werden.

Tropfapparat. Der jetzt zu beſchreibende Tropfapparat iſt im Weſentlichen eine Erfindung meines Freundes van Riemsdijk. Sein Apparat beſteht aus einem birnförmigen Gefäße, deſſen untere Spitze in eine Kautſchukröhre mündet. Letztere enthält wiederum eine andere Glasröhre. Die Kautſchukröhre wird mittelſt eines Quetſchhahnes geſchloſſen. Dieſer letztere kann durch eine Stellſchraube geöffnet werden, und geſtattet dann ein regelmäßiges und continuirliches Austropfen der Flüſſigkeit. Um nun Tropfen von conſtanter Größe zu erhalten, bedient ſich van Riemsdijk eines Metronoms, und ſtellt, wenn 20 Tropfen 1 CC. ausmachen, die Schraube des Quetſchhahnes vor jeder Probe ſo ein, daß die Tropfen in gleichem Tempo mit dem Schlage des Metronoms niederfallen.

Digitized by Google

Ich habe dieſen ausgezeichneten Apparat in der Weiſe abgeändert, daß man nicht jedesmal nöthig hat, die Größe er Tropfen aufs Neue zu beſtimmen, und daß die Tropfen

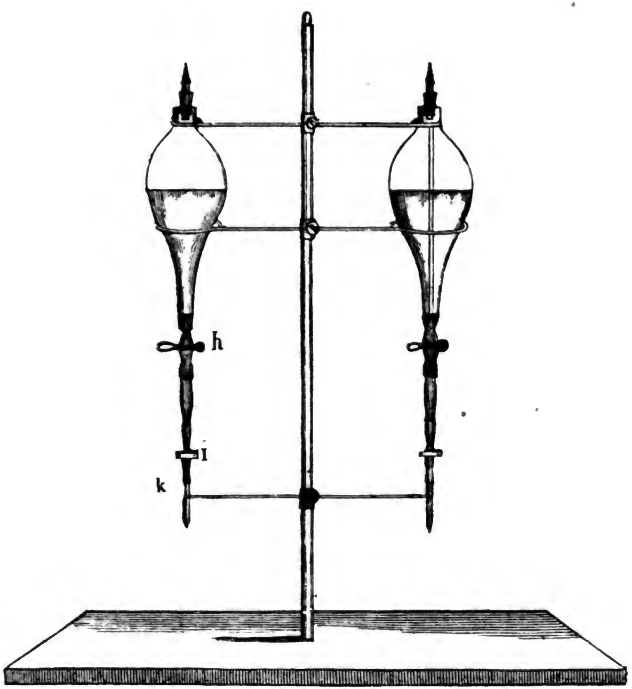

Fig. 8.

nicht ununterbrochen, ſondern nur dann, wenn es nöthig iſt, austreten. Der ſo abgeänderte Apparat beſteht nun aus folgenden Theilen:

Digitized by Google

Fig. 9.

Fig. 8 und 9 stellt ein birnförmiges Glasgefäß von 1 Liter Capacität dar; dasselbe ist oben durch einen Kork geschlossen, welcher in seiner Durchbohrung ein Glasröhrchen mit sehr enger Oeffnung enthält, die mittelst eines Kautschukmützchens verschlossen werden kann. An dem unteren, kegelförmigen Theile des Gefäßes ist ein Kautschukröhrchen mit dem Quetschhahne h befestigt. Auf der andern Seite befindet sich in dem Kautschukröhrchen ein kleines Stück Glasröhre, an deren Spitze eine zweite Kautschukröhre mit der Klemmschraube i befestigt ist. An dem unteren Ende ist eine dünne Glasröhre in das Kautschukrohr eingeführt, welche bei k befestigt und dadurch unbeweglich ist.

Die in dem Tropfapparate enthaltene Zehntellösung kann, wenn der Quetschhahn geschlossen ist, nicht ausfließen. Die Menge der ausfließenden Lösung wird zunächst durch die Klemmschraube i regulirt. Sie besteht aus zwei Kupferplättchen, welche an beiden Enden mit Schräubchen versehen sind, Fig. 10. Diese Schräubchen können so gestellt werden, daß in der Kautschukröhre eine Oeffnung von bestimmter Weite bleibt, durch welche die Flüssigkeit, wenn der obere Quetschhahn h auf einmal unweit geöffnet wird, tropfenweise austritt.

Fig. 10.

Sind die Schräubchen einmal richtig und nach Wunsch eingestellt, so ändere man Nichts mehr daran. Man muß jedoch täglich probiren, ob die Stellung unverändert geblieben ist.

Digitized by Google

Die Größe der Tropfen wird nicht nur durch die Schnelligkeit, womit sie abfallen, bestimmt, sondern hängt auch ab von der Oeffnung der Austropfröhre, sowie von der Fläche, welche der Tropfen vor dem Abfallen benetzen konnte. Daher ist die Wahl des am unteren Ende des Apparats befestigten Röhrchens sehr wichtig. Man schleife das untere Ende desselben etwas ab, sodaß man dem Tropfen eine matte und ebene Oberfläche darbietet, und bestreiche die Seitenfläche (nicht die Oberfläche) mit Talg, nicht mit Paraffin.

Sowohl die Stellung der Klemmschraube, als die Form und den Durchmesser des genannten Ausflußröhrchens wählt man so, daß 20 Tropfen der in dem Gefäße befindlichen Flüssigkeit bei 15° C. genau 1 CC. ausmachen.

Um sich davon zu überzeugen, verfertigt man sich ein kleines Maaß von 3 CC. Inhalt, dessen Marke sich dicht unterhalb des offenen Endes befindet, Fig. 11. Dieses besteht aus einem engen Glasröhrchen, von $0^{mm},115$ Länge und 7^{mm} innern Durchmesser. Es dient sowohl zur Regulirung des Tropfapparates, als auch zur Prüfung des Werthes jedes einzelnen Tropfens. Man muß sich nämlich vor und nach dem jedesmaligen Gebrauche des Tropfapparates überzeugen, daß bei einer Temperatur von 15° C. dieses Maaßröhrchen von 3 CC. Capacität von 60 Tropfen genau gefüllt ist.

Fig. 11.

Dieser Tropfapparat enthält die Zehntelkochsalzlösung. Man bedarf nun noch eines zweiten, genau ebenso eingerichteten Apparates für die Zehntelsilberlösung.

Digitized by Google

Füllapparat. Außer der Zehntelkochſalzlöſung gebraucht man noch eine andere, die **Normalkochſalzlöſung**. Man hält ſich von derſelben einen größeren oder

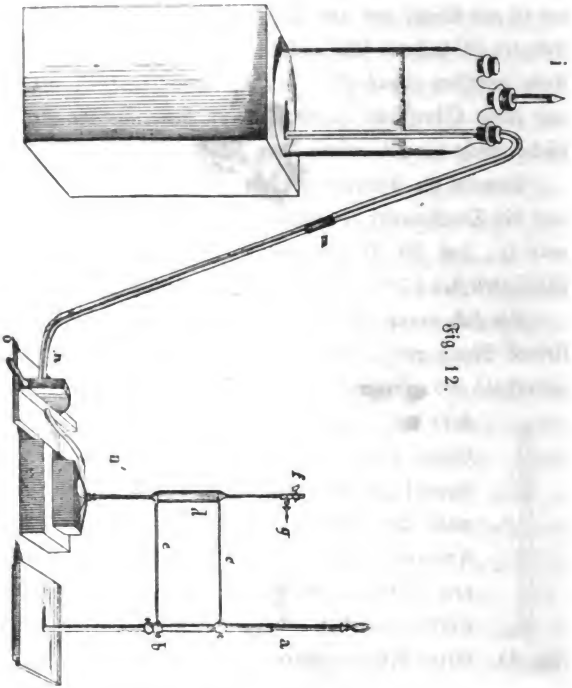

Fig. 12.

kleineren Vorrath, je nachdem man innerhalb einer gewiſſen Zeit mehr oder weniger Proben auszuführen hat. Was davon zum augenblicklichen Gebrauche beſtimmt iſt, befindet ſich in einer dreifach tubulirten Glasflaſche, Fig. 12, i.

Digitized by Google

Der eine Tubulus dient zum Einfüllen einer neuen Menge Normallösung und ist durch einen Kork verschlossen. Der zweite Tubulus enthält einen durchbohrten Kork mit einem engen Glasröhrchen, welches mittelst einer Kautschukkapsel verschlossen ist, und beim Gebrauche der Flasche von Zeit zu Zeit geöffnet wird, um Luft eintreten zu lassen. In dem dritten Tubulus ist vermittelst eines Korkes ein gläserner Heber befestigt, dessen einer Schenkel bis auf den Boden der Flasche reicht. Die Körke sind sämmtlich mit Siegellack überzogen.

Der andere, außerhalb der Flasche befindliche Schenkel des Hebers ist durch ein Kautschukröhrchen m mit einer zweiten Glasröhre verbunden (diese Verbindung ist nur eine Sicherheitsmaaßregel gegen das Zerbrechen). Diese zweite Glasröhre endigt in eine längere Kautschukröhre n n′, welche, während die Flasche mit der Normallösung höher steht, auf einer Tafel aufliegt und von da in den nun zu beschreibenden Füllapparat übergeht *).

An einer passenden Stelle des Tisches ist ein Hebelarm o, Fig. 12, angebracht, vermittelst dessen man die Kautschukröhre fest zusammenpreßt, um die Normallösung zurückzuhalten, oder dieselbe beim Füllen der Pipette nach Belieben hindurchströmen läßt. Ein gewöhnlicher Quetschhahn würde sich hierzu weniger eignen, da ein ansehnlicher Druck zu überwinden ist. Der Hebelarm bewegt sich in einem Scharnier und ist mit einem Gewichte belastet. Er ermög-

*) Röhren von vulkanisirtem Kautschuk müssen lange und wiederholt von dem inwendig haftenden Schwefel gereinigt werden. Im Unterlassungsfalle hat man stets fein vertheilten Schwefel in der Pipette.

Digitized by Google

licht ein ſehr langſames Hindurchlaſſen der Normallöſung. — Wenn man nicht nach dem Füllen noch die Ausflußmündung der Pipette ganz beſonders berückſichtigen müßte, ſo könnte man vermittelſt dieſes Apparates die Pipette mit größter Genauigkeit bis zur Marke anfüllen.

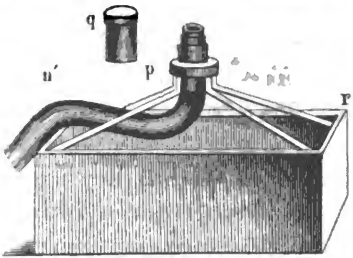

Fig. 13.

Die in Fig. 13 abgebildete Vorrichtung enthält das Ende der zuletzt erwähnten Kautſchukröhre u'. Dieſe iſt in der Weiſe in der Metallkapſel ſo gefaßt, daß ſie 1^{mm} über dieſe Kapſel hervorragt.

Die Kapſel, welche man, wenn der Apparat nicht gebraucht wird, mittelſt eines Deckels q völlig luftdicht verſchließen können muß, damit von der in dieſem Theile der Röhre enthaltenen Normallöſung Nichts verdunſten kann, wird von vier ſtarken Metallſtäben getragen. Dieſe ſind bei r gebogen und in die vier Ecken eines Glas- oder Porzellantroges befeſtigt. Der Ring, nebſt ſeinem Deckel, ſowie die Stäbe ſind aus Silber verfertigt. — Eine halb abgeſchliffene gläſerne Spirituslampe mit gut ſchließendem Deckel, Fig. 14, leiſtet dieſelben Dienſte.

Fig. 14.

Dieſer einfache Apparat hat mir bedeutende Erleichterung gewährt. Das Aufſaugen mit einer Pipette hat, wenn man es oft zu thun genöthigt iſt, etwas Unangenehmes. Jedenfalls begeht man dabei wenigſtens den Fehler, daß

Digitized by Google

man die Flüssigkeit zu einer unbestimmten Höhe über die Marke emporhebt, wodurch alsdann bald ein größerer, bald kleinerer Theil der oberen Röhre der Pipette mit Normallösung benetzt wird. Hierdurch wird aber jedesmal eine gewisse Ungenauigkeit im Nachfließen herbeigeführt.

Das Füllen. Wenn man die Pipette zum ersten Male an einem Tage füllen will, entfernt man den Deckel q, Fig. 13, und hebt den drückenden Hebelarm, Fig. 12, o, in die Höhe. Aus übergroßer Vorsicht läßt man eine gewisse Menge Normallösung ausfließen, für den Fall, daß, ungeachtet des hermetisch schließenden Deckels, etwas von der oben in der Röhre stehenden Normallösung verdampft sein sollte.

Hierauf steckt man die Pipette, welche wir uns mit Normallösung ausgespült und von dem Stativ getragen denken, mit der Ausflußmündung in die von der Metallhülse umschlossene Kautschukröhre, und drückt dieselbe ein wenig fest ein, wie Fig. 12 zeigt.

Alsdann hebt man den Hebelarm o, Fig. 15, in die Höhe und läßt die Normallösung in die Pipette treten und sich darin bis etwa $0^m,02$ über die Marke erheben, worauf man den Hahn f schließt und den Hebelarm niederläßt. Nachdem dies geschehen ist, hebt man die Pipette mittelst der kupfernen Hülse a aus der Metallhülse q empor (auch das Einführen der Pipette in q geschieht vermittelst dieser Vorrichtung). An dieser Hülse a, welche um den Metallstab des Stativs drehbar ist, befinden sich die Arme c c', welche die Pipette tragen. Die Spitze der Pipette streicht man mit einem Stückchen Filtrirpapier von oben nach unten

Digitized by Google

ab, und dreht nun die Pipette über das Glasgefäß s, Fig. 16, um die Flüſſigkeit bis an die Marke abfließen zu laſſen.

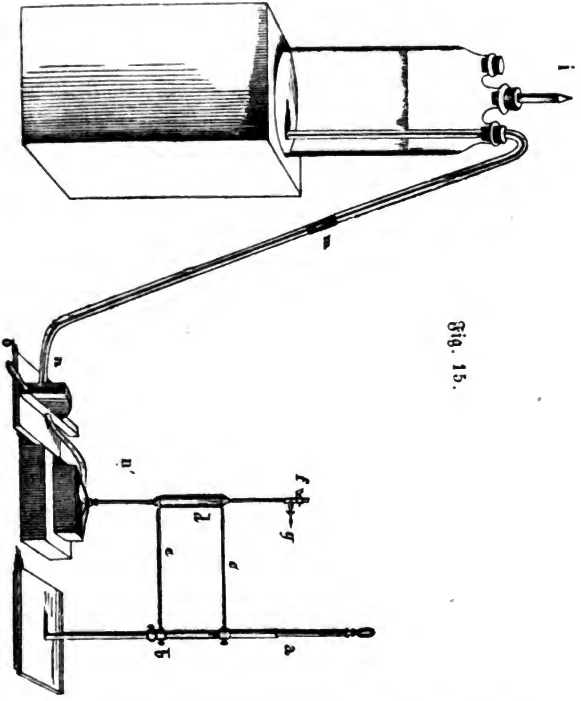

Fig. 15.

Hiermit ſind wir nun an einem andern ſchwierigen und wichtigen Punkte angelangt. Der Inhalt der Pipette muß genau bis an die Marke abfließen und an der Spitze des Inſtrumentes darf entweder kein Tropfen der Normallöſung hängen bleiben, oder dieſer Tropfen muß ſtets von con-

Digitized by Google

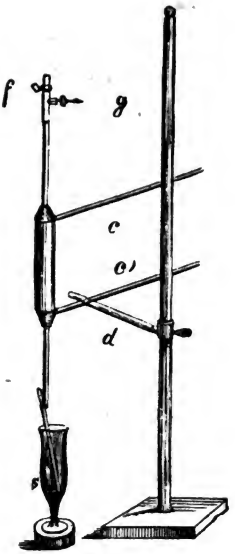

Fig. 16.

ſtanter Größe ſein. Das Erſtere läßt ſich niemals erreichen, wohl aber das Letztere, und zugleich kann man dieſe Größe des Tropfens auf ein Minimum reduciren.

Man muß nun dafür Sorge tragen, daß die mit Filtrirpapier abgeriebene und getrocknete Spitze der Pipette nicht mehr von der Kochſalzlöſung benetzt wird, und daß von dem Tropfen, welcher jetzt noch zu viel in der Pipette enthalten iſt, weiter Nichts außen an der Spitze haften bleibt, als eine ſehr dünne Schicht, welche ſich unvermeidlich jedesmal an die untere, abgeſchliffene Fläche der Spitze anlegt, Fig 17.

Fig. 17.

Dies erreicht man auf folgende Art. Ein 1 c.m. breites Glasſtreifchen wird mit einem Streifen faſerfreiem Fließpapier umwickelt, welches für jede Silberprobe erneut wird. Das Glasſtreifchen ſtellt man unter einem Winkel von 70° bis 80° in ein Glasgefäß s, Fig. 18. Hierauf dreht man nun die Pipette, ſo daß die Spitze grade an den Glasſtreifen reicht und daher das Papier berührt, und öffnet nun den engen Hahn g. Der in der Pipette enthaltene

Digitized by Google

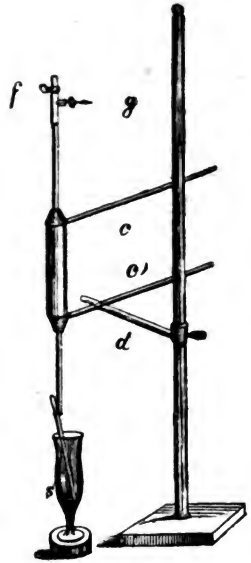

Fig. 18.

Ueberschuß an Normallösung fließt nun langsam aus und wird unmittelbar von dem Fließpapier aufgesogen. Die ausfließende Lösung verbreitet sich nämlich über die geschliffene untere Fläche der Spitze, Fig. 19, kommt dabei wieder mit dem Papier in Berührung und vertheilt sich in demselben. — Wenn nun das Niveau der Flüssigkeit im Innern der Pipette bis an die Marke herabgesunken ist, so schließt man den engen Hahn g, läßt die Spitze der Pipette noch zwei Secunden mit dem Papier in Berührung, und überzeugt sich nochmals, ob die Pipette genau bis an die Marke gefüllt ist. Alsdann nimmt man das Gefäß s weg, bringt nunmehr die Probirflasche, welche die salpetersaure Lösung des Silbers oder der Legirung enthält, unter die von dem Stativ getragene und außerdem noch besonders gestützte Pipette, welche vor Erschütterungen sorgfältig bewahrt werden muß, öffnet hierauf den Hahn f, und läßt den ganzen Inhalt, soviel davon auf einmal auszufließen im Stande ist, sich entleeren.

Fig. 19.

Digitized by Google

Dieſer höchſt einfache und Nichts weniger als koſtſpielige Apparat entſpricht allen Erforderniſſen. Das Verfahren, die Flüſſigkeit an einem Glaſe abfließen zu laſſen oder abzuſtreichen, giebt zu Differenzen Veranlaſſung, welche nicht unbedeutend ſind, wie man ſich überzeugen kann, wenn man das Abſtreichen an einer trockenen Glasplatte bewerkſtelligt. Je länger man das Abſtreichen fortſetzt, deſto mehr Normallöſung ſieht man an der Glasplatte haften. Es würde ſich alſo fragen, wie lange man mit dem Abſtreichen fortfahren ſoll? Außerdem will es mir ſcheinen, daß die Spitze beim Abſtreichen auf einer bereits mit Normallöſung befeuchteten Fläche ebenſo viel Flüſſigkeit wieder anzieht, als man davon abgeſtrichen hat.

Wenn man auch den Ueberſchuß der Pipette an einer Glasfläche herabfließen läßt, ſo wird dabei die ganze Spitze auswendig mehr oder weniger benetzt. Von dieſer Flüſſigkeit bleibt aber etwas haften, und addirt ſich in der Folge zu dem vollſtändig ausfließenden Inhalte. Der Streifen Fließpapier reducirt dieſen Fehler um $^9/_{10}$, indem nur jene Stelle benetzt wird, welche den Berührungspunkt zwiſchen Spitze und Papier bildet. Da aber der ganze in der Pipette vorhandene Ueberſchuß an Normallöſung, wie bereits erwähnt, nicht mehr als *einen* Tropfen beträgt, und dieſer ſofort von dem Papiere aufgeſogen wird und ſich darin vertheilt; da ferner die Spitze noch einige Secunden mit dem Papiere in Berührung bleibt, nachdem man die Flüſſigkeit bis zur Marke hat abfließen laſſen: ſo wird die auswendig anhaftende Menge der Normallöſung in der That auf ein

Digitized by Google

Minimum reducirt. Es kann daher in der Folge unmöglich noch etwas davon abfließen.

Ich habe oben erwähnt, daß der mit dem Fließpapier umwickelte Glasstreifen unter einem Winkel von 70 bis 80° geneigt sein müsse. Jedenfalls muß die Spitze der Pipette mit dem scharfen Rande der abgeschliffenen unteren Fläche darauf ruhen, wie dies in Fig. 19 dargestellt ist.

Endlich darf man aber auch die Spitze nicht zu lange mit dem Fließpapier in Berührung lassen, sondern muß dabei stets eine bestimmte und in allen Fällen gleiche Zeitdauer einhalten. Eine allzu lange Berührung würde zur Folge haben, daß an der geschliffenen Unterfläche, woran eine dünne Flüssigkeitsschichte haften bleibt, etwas von der Normallösung selbst aus der Oeffnung der Spitze angezogen und in das Fließpapier übergehen würde. In diesem Falle würde das Niveau der Flüssigkeit in der Pipette bis unterhalb der Marke herabsinken.

Apparat von Gay-Lussac. Die von mir soeben beschriebenen Apparate führen nach meiner Erfahrung einestheils zu einer größeren Genauigkeit, während sie andererseits in Betreff der Bequemlichkeit und leichten Handhabung nicht hinter den Gay-Lussac'schen zurückstehen, welche in seiner bereits angeführten Schrift beschrieben und auch in dem Traité de Chimie von Pelouze und Fremy, sowie in Mohr's Titrirmethode u. s. w. abgebildet sind.

Gay-Lussac's Füllapparat besteht in einem Gefäße, aus welchem die Normalkochsalzlösung von oben in die Pipette gelangt. Die obere Röhre der Pipette muß daher sehr

Digitized by Google

weit sein, wodurch es auf der andern Seite unmöglich wird, genau abzulesen. Je enger diese Röhre ist, desto schärfer kann man ablesen; und hierauf kommt es grade sehr an.

Mohr (Titrirmethode, 2. Abthlg., S. 47) hat aus diesem Grunde an der untern Röhre der Pipette ein seitliches Röhrchen angebracht, an welches ein nach dem Gefäße mit der Normalkochsalzlösung führendes, mit einem Quetschhahne versehenes Kautschukrohr befestigt ist. Durch diese Einrichtung bin ich auf die Idee des oben beschriebenen Apparates geführt worden. Die Gay-Lussac'sche Methode, die Pipette zu füllen, hat den Nachtheil, daß sich dabei die ganze Innenfläche des obersten Theiles der Pipettenröhre mit der Normalkochsalzlösung benetzt, welche nur langsam herabsinkt. Der Apparat von Mohr, welcher den Quetschhahn an dem untern Ende der Pipette trägt, und die Art und Weise, wie er operirt, indem er die Normallösung von einer Marke bis zur andern abfließen läßt, muß wegen des Nachfließens der Lösung zu noch größeren Fehlern Veranlassung geben. Nach meinem Verfahren aber wird nur ein sehr kleiner Theil des oberen Endes der Pipettenröhre oberhalb der Marke von der Flüssigkeit benetzt.

Nach dem Gay-Lussac'schen Verfahren verschließt man das untere Ende der festgeklemmten Pipette mit dem Finger, sobald durch das Oeffnen eines Hahnes die Normalkochsalzlösung oben einfließt. Die Röhre der Pipette muß daher weit genug sein, um die Flüssigkeit hinabsinken und die Luft gleichzeitig darin in die Höhe steigen zu lassen. — Wenn die Pipette bis über die Marke gefüllt ist, so verschließt man den Zuleitungshahn und preßt an das untere

Digitized by Google

Ende der Pipette ein mit Linnen überzogenes Schwämmchen an. Hierauf öffnet man nur ſehr wenig, um Luft einſtrömen, und die Normalkochſalzlöſung bis an die Marke abfließen zu laſſen. Nachdem dies geſchehen iſt, entfernt man das erwähnte Schwämmchen, und die Pipette iſt alsdann ſoweit vorbereitet, daß man ihren Inhalt in die Probirflaſche entleeren kann.

Ich habe auch gegen dieſes Schwämmchen mein Bedenken. Abgeſehen davon, daß bei dem Abfließenlaſſen mittelſt des Schwämmchens etwas von der ſtärkeren oder ſchwächeren Normalkochſalzlöſung (von der Concentration der vorhergehenden Operation) an dem Ende der Pipette haften bleiben kann, bleibt jedenfalls noch der Uebelſtand zurück, daß das Schwämmchen, bei Wiederholung der Probe, bald etwas mehr, bald etwas weniger von der Flüſſigkeit aus der Mündung der Röhre auffaugt. Dies iſt gar nicht zu vermeiden, weil das Schwämmchen trotz des Linnenüberzuges keine homogene Oberfläche darbietet.

Mohr (l. c. S. 46) empfiehlt, die Mündung der Pipette mit Fett oder Paraffin zu beſtreichen. In dieſem Falle aber kann man keine ganz ausfließende Pipette gebrauchen. Denn wenn es auch ganz richtig iſt, daß bei Anwendung von Fett kein Tropfen an der Röhre hängen bleibt, ſo kann doch ſicherlich immerhin ein, bisweilen ſehr beträchtlicher Theil eines Tropfens daran haften. Dieſer Theil hängt nämlich nicht an dem Fette, ſondern an der Flüſſigkeitsſäule im Innern der Röhre. Man wird daher ſowohl *vor* als *während* der Entleerung einen beträchtlichen Fehler begehen können. Ein Beſtreichen der Mündung mit Fett iſt

Digitized by Google

durchaus nicht zu empfehlen, allein ohne Anwendung dieses Mittels ist es nicht möglich, die vollständig ausfließende Pipette genau zu füllen.

Anstatt des oben beschriebenen Tropfapparates empfiehlt Gay-Lussac zur Aufnahme der Zehntelkochsalzlösung kleine Handpipetten, welche bis zu einer bestimmten Marke 1 CC. Lösung enthalten. Man kann vermittelst derselben auf einmal 1 CC. ausfließen oder austropfen lassen. Allein es sind Saug- oder sogenannte Stechpipetten, und müssen daher in die Flüssigkeit eingetaucht werden; ferner müssen sie jedesmal, nachdem sie vollgesogen sind, abgestrichen werden, wenn man nicht auf ½ Tropfen ungenau arbeiten will. Aus diesen Gründen müssen dieselben, der Genauigkeit wegen, meinem Apparate nachstehen. Und in Betreff der bei Weitem bequemeren und leichteren Handhabung meines Tropfapparates wird man keinen Augenblick in Zweifel sein.

Mohr (l. c. S. 34) spricht zwar von der Verschiedenheit der Tropfen, welche aus verschiedenen Oeffnungen resultiren, allein des erwähnten Uebelstandes gedenkt er nicht. Und doch verhält sich die Sache in der That so. Von einer in eine Flüssigkeit getauchten Pipette fließt jene, so lange die Röhre auswendig noch sehr feucht ist, sowohl von Außen, als auch von Innen an der Röhre hinab. Wenn einmal die äußerste Schichte abgetropft ist, so bilden sich nachher größere Tropfen, als am Anfang. Durch das jedesmalige Abstreichen der Pipette begegnet man diesem Uebelstande nur theilweise, indem sich die austretenden Tropfen

Digitized by Google

mehr oder weniger an der äußerſten feuchten Wand der Röhre in die Höhe ziehen.

Nach Mohr gehen gewöhnlich 24 bis 26 Tropfen auf 1 CC. Er nimmt durchſchnittlich 25 an und bleibt daher in Betreff eines Tropfens, welcher zuviel iſt, in Unſicherheit. Dies kann aber vermittelſt des Tropfapparates vermieden werden.

Man überzeugt ſich leicht, daß die Zahl der auf 1 CC. gehenden Tropfen zwiſchen 15 und 30 variiren kann. Wenn man ſich daher nicht von dem jedesmaligen Werthe der Tropfen überzeugt hat, und ſich nicht bei jeder Probe wiederholt davon überzeugt, ſo iſt das Tröpfeln eine ſchlechte Methode. Das Tröpfeln muß ein genaues Meſſen ſein; iſt dies aber nicht der Fall, ſo müſſen die Reſultate ungenau ausfallen. Der beſchriebene Tropfapparat geſtattet eine ſolche Genauigkeit, und gewährt dabei eine ſo bequeme und leichte Handhabung, daß er in dieſer Beziehung nicht das Geringſte zu wünſchen übrig läßt.

Fig. 20.

Probirflaſchen. Die zum Probiren beſtimmten titrirten Flüſſigkeiten müſſen in Flaſchen von hellem Glaſe, welches frei von Streifen und Knoten iſt, aufbewahrt werden. Sie haben reichlich 200 CC. Capacität, und ſind durch einen ſorgfältig eingeriebenen Glasſtöpſel verſchloſſen, der in eine Spitze ausläuft, Fig. 20. — Die Fla-

Digitized by Google

ſchen ſind in inwendig geſchwärzte Kapſeln eingepaßt, die ich nicht weiter zu beſchreiben nöthig habe.

Unmittelbar nach Beendigung der Proben müſſen dieſe Flaſchen jedesmal entleert und gereinigt werden. Um dieſelben vollſtändig hell erhalten zu können, ſind ſie aus weichem Glaſe verfertigt, welches für Säuren auf die Dauer nicht unangreifbar iſt. Nach einiger Zeit erhalten dieſe Flaſchen, wenn man die Flüſſigkeit darin ſtehen läßt, an der Grenze des Flüſſigkeitsniveau's einen mehr oder weniger matten Rand, wodurch das Erkennen der letzten Spuren eines Niederſchlages beeinträchtigt wird. Grade an dieſer Stelle muß aber das Glas vollkommen hell ſein, wenn anders ein ſcharfes Unterſcheiden eines Niederſchlages möglich ſein ſoll.

Schüttelvorrichtung. Handelt es ſich nur um einige Proben, ſo ſchüttelt man die in der Kapſel befindlichen und gegen das Licht wohl verwahrten Flaſchen (S. 23) mit der Hand; hat man dagegen viele Proben auf einmal in Arbeit, ſo läßt ſich dies nicht ſo ausführen. Die von Gay-Luſſac zu dieſem Zwecke empfohlene Schüttelvorrichtung habe ich durch folgende erſetzt. Auf einem Tiſche iſt ein nach oben zugeſpitzter, $0{,}2^{m}$ hoher Block befeſtigt. Ein Brett von 1^{m} Länge und $0{,}15^{m}$ Breite iſt im Mittelpunkte durch ein Scharnier um dieſen Block beweglich. Die Enden des Brettes ſind mit runden Handhaben verſehen. Die eine Hälfte dieſes im Mittelpunkte auf und nieder bewegbaren Brettes ſteigt in die Höhe, wenn die andere niedergeht. An das Ende des Brettes, wo ſich die Handhaben befinden, ſchraubt man zu beiden Seiten quer über das

Digitized by Google

Brett einen hölzernen Kaſten. Jeder dieſer beiden Kaſten kann ſechs Probirflaſchen mit ihren Kapſeln in ſechs Gefachen aufnehmen; ſo daß man alſo jedesmal 12 Flaſchen unterbringen kann. Die Gefache ſind mit Tuch ausgefüttert, um das harte Anſtoßen zu mildern.

Während des Schüttelns müſſen die Stöpſel der Flaſchen feſt angedrückt werden und die Flaſchen ſelbſt müſſen ſich leicht aus den Gefachen herausnehmen laſſen. Dieſen doppelten Zweck erreicht man am einfachſten, wenn man einen dicken, ſchwarzen Tuchlappen, welcher oben mit einem Streifen von vulkaniſirtem Kautſchuk verſehen iſt, über die Kaſten ausſpannt und mittelſt Schrauben daran befeſtigt. Hierdurch werden die Stöpſel während des Schüttelns feſt auf die Flaſchen aufgedrückt, das Anſtoßen der Flaſchen wird vermieden und das Herausnehmen derſelben läßt ſich leicht bewerkſtelligen.

Dieſer wenig koſtſpielige Apparat hat mir bei dem Schütteln der Flaſchen ſehr gute Dienſte geleiſtet und iſt vollkommen zweckentſprechend.

Der Apparat wird mit einer Hand in Bewegung geſetzt, ohne daß man dabei beſonders ermüdet, und veranlaßt nicht das geringſte Geräuſch. Eine Abbildung halte ich für überflüſſig. Die Grundlage des ganzen Apparates bildet ein kleines Schaukelbrett. Man wählt daſſelbe bei hinreichender Stärke ſo leicht wie möglich, und ſchüttelt durch langſame Bewegung. Ein heftiges Schütteln iſt überflüſſig.

Digitized by Google

Zweites Kapitel.

Die zum Probiren erforderlichen Subſtanzen.

Reines Silber. Wenn das Kochſalz den Maaßſtab zur Beſtimmung des Silbergehaltes abgiebt, ſo iſt doch nur das chemiſch reine Silber im Stande, uns zu überzeugen, ob dieſer Maaßſtab ſelbſt richtig iſt. Hierin beſteht eben der Vorzug des Probirens auf naſſem Wege, daß man das zu beſtimmende Silber ſtets durch dieſelbe Subſtanz niederſchlägt, deren Stärke man jedesmal unterſuchen kann, indem man dabei das chemiſch reine Silber zu Grunde legt.

Wenn nun hier von reinem Silber die Rede iſt, ſo muß man mit dieſem Ausdrucke eine ſehr ſtrenge Bedeutung verknüpfen. Das Silber nämlich, welches dazu dienen ſoll, den Silbergehalt einer Legirung zu beſtimmen, welcher durch Fällen mit Kochſalz angezeigt wird, darf keine Spur fremder Beſtandtheile enthalten. Man darf ſich hier in keiner Beziehung eine Uebertretung zu Schulden kommen laſſen. — Enthält z. B. das reine Silber etwas Chlorſilber, ſo wägt man dieſes mit und bringt es als Silber in Rechnung; durch die Kochſalzlöſung kann es nicht angezeigt werden. Beträgt z. B. der Gehalt an Chlorſilber 1 Milligrm. in 1 Grm. Silber, und ſchlagen 100 CC. Normallöſung grade ſämmtliches Silber genau nieder, ſo iſt die Normallöſung =999, während man ſie =1000 ſchätzt. — Ganz derſelbe Fall tritt bei einem Gehalt von Kupfer, Eiſen, Kohle, Sand u. ſ. w. ein. Das Queckſilber erhöht den Feingehalt des Silbers ſcheinbar.

Digitized by Google

Man hat eine Menge von Vorſchriften zur Darſtellung chemiſch reinen, zur Silberprobe brauchbaren Silbers mitgetheilt. Ich halte es für angemeſſen, hier eine kurze Ueberſicht über dieſen Gegenſtand zu geben.

Vorher noch eine allgemeine Bemerkung. Man muß bei der Darſtellung chemiſch reinen Silbers ſtets von einer klaren Löſung des Silbers in Salpeterſäure ausgehen, und darf keiner unlöslichen Silberverbindung, wie dieſelbe auch heißen mag, trauen. Es kann nämlich möglicher Weiſe Gold, aber außerdem auch noch mancher andere unlösliche Körper darin enthalten ſein. Gewöhnliches Werkſilber wird in Salpeterſäure aufgelöſt, die Löſung mit Waſſer verdünnt und längere Zeit ſtehen gelaſſen, um zu ſehen, ob ſich etwas daraus abgeſetzt hat. Wenn dies der Fall iſt, ſo gießt man nicht blos vollkommen klar ab, ſondern thut am beſten, zu filtriren.

Dieſe klare Flüſſigkeit enthält nun Metalle in Auflöſung, und zwar muß man annehmen, daß alle nur möglichen, mit dem Silber legirbaren und in Salpeterſäure auflöslichen Metalle darin zugegen ſind.

Um nun hieraus reines Silber zu gewinnen, verſetzt man die ſalpeterſaure Löſung mit Chlorwaſſerſtoffſäure, erwärmt damit, und gießt nach dem Erkalten und vollſtändigen Abſetzen des Chlorſilbers die klare Flüſſigkeit ab. Durch die Chlorwaſſerſtoffſäure wird zwar etwas Silber gelöſt, allein dieſen Verluſt überſieht man. Kochſalz darf zur Fällung des Chlorſilbers nicht verwendet werden; man würde alsdann keine Sicherheit in Betreff der Reinheit des Chlorſilbers haben, indem z. B. Chlorblei in bloßem Waſ-

Digitized by Google

ser viel weniger löslich ist, als in Salpeter-Salzsäure. Ebenso wenig werden Wismuth und Antimon durch Kochsalz beseitigt (S. 164 u. 169). Das durch Chlorwasserstoffsäure gefällte Chlorsilber wird einige Male mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure ausgekocht, worauf man es jedesmal klar absetzen läßt, und mit warmem Wasser auswäscht, bis die saure Reaction verschwunden ist. — Auf diese Weise erhält man mit einem Male reines Chlorsilber, und aus diesem kann man ebenso rasch und einfach reines Silber darstellen. — Eisen, Kupfer, Blei, sogar Quecksilber, sowie auch Palladium, Platin, Wismuth und Zink werden alle auf diese Weise in Lösung gebracht, so daß man das Chlorsilber von denselben befreit erhält. Gold, Zinn, Antimon, Schwefelsilber werden von der Salpetersäure nicht aufgelöst. Wenn aber etwa Spuren derselben dem Auge entgangen sein sollten, was bei großen Mengen von Lösung nicht unmöglich ist, so würden sich diese doch jedenfalls in dem verdünnten Königswasser aufgelöst haben.

Das Verfahren, bei der Darstellung chemisch reinen Silbers das Chlorsilber durch Kochsalz niederzuschlagen, muß gänzlich verlassen werden. In der That ist durchaus kein Grund vorhanden, warum man nicht Chlorwasserstoffsäure gebrauchen sollte, zumal man damit sogleich ein reines Produkt erzielt. Ebenso verkehrt ist und bleibt es, wenn man das von der gewöhnlichen Silberprobe herrührende Chlorsilber nur einfach auswaschen wollte, um es alsdann sofort zur Darstellung chemisch reinen Silbers zu verwenden. Man kann unmöglich bei jeder Probe einer Silberlegirung, welche Spuren von vielerlei Metallen enthalten

Digitized by Google

kann, so scharf beobachten, daß man die unbedeutendsten Spuren ungelöster Stoffe in der Probirflasche entdecken könnte. Wenn man daher die ganze Masse des von solchen Proben herrührenden Chlorsilbers sammelt, so hat man darin auch sämmtliche Stoffe, die bei den einzelnen Proben entweder ungelöst zurückblieben, oder durch den Zusatz des Kochsalzes erst unlöslich wurden. Ein solches Chlorsilber erfordert daher ein viel sorgfältigeres Reinigen, als wenn man ein einziges Stück Silber, wie es im Handel und Verkehre vorkommt, aufgelöst hat. Nöthigenfalls kann man eine Probe desselben qualitativ untersuchen, und dann das nöthige Verfahren zur Abscheidung nachtheiliger Stoffe einschlagen. Das aus sämmtlichen gewöhnlichen Silberproben resultirende Chlorsilber hat durchaus nichts Empfehlenswerthes, da es unreines Chlorsilber ist. Das von den Controlversuchen herrührende Chlorsilber ist hiervon natürlich ausgenommen.

Nachdem man nun auf die beschriebene Weise reines Chlorsilber erhalten hat, muß dasselbe zersetzt werden. Es fehlt allerdings nicht an den verschiedensten Methoden, diesen Zweck zu erreichen, allein brauchbare Methoden sind keineswegs in Ueberfluß vorhanden.

Ich will die bekannten Verfahrungsarten besprechen, und dabei immer von chemisch reinem Chlorsilber ausgehen. Sämmtliche Methoden bringe ich in 2 Abtheilungen, erstens: Reduction des Chlorsilbers zu Silber, wobei letzteres als metallisches Pulver erhalten wird, und zweitens: Reduction zu einem Regulus.

Das erste Verfahren ist unstreitig das vorzüglichste und

Digitized by Google

trotzdem befolgt man dasselbe nicht. Es verdient aus dem Grunde den Vorzug, weil es in vielen Fällen, und zwar auf sehr leichte und bequeme Weise, ganz reines Silber liefert, aber ganz besonders deshalb, weil man dabei keines Tiegels bedarf, welcher das Silber leicht verunreinigen kann. Daß man dasselbe jedoch nicht befolgt, liegt darin begründet, daß man das Silber beim Probiren in Stücken, und nicht in Pulverform verlangt.

Das Eine schließt indessen das Andere nicht aus. Hat man reines pulverförmiges Silber, so hat das Zusammenschmelzen, selbst wenn man noch gleichzeitig eine Reinigung damit verbinden muß, gar keine Schwierigkeit. Denn da man bereits das metallische Silber, und zwar in einem kleinen Volumen hat, so kann man sich zur Darstellung eines Regulus eines verhältnißmäßig kleinen Tiegels bedienen. Und wenn man etwa fürchtet, daß das metallische Pulver noch Partikelchen von Chlorsilber eingemengt enthält, so kann man dasselbe mit ein wenig Soda mengen und zu einem Regulus zusammenschmelzen. — Ich bin daher weit davon entfernt, jede Methode, welche das Silber in Form eines metallischen Pulvers liefert, zu verwerfen, wiewohl ich recht gern zugebe, daß sie keineswegs alle brauchbar sind.

Außer den Verunreinigungen, welche von dem Tiegel in das reine Silber übergehen können, bietet auch die Gießform eine zweite Quelle von Verunreinigung dar. Man gießt nämlich das geschmolzene Silber zu einem Stäbchen, um dieses nachher zu hämmern und zu plätten. Wenn daher auch das ganze Verfahren bis dahin der Art war, daß

Digitized by Google

man reines Silber erhalten mußte, ſo kann daſſelbe doch noch zuletzt beim Gießen verunreinigt werden. Eine andere Veranlaſſung zu Verunreinigungen kommt bei Erwähnung der einzelnen Methoden näher zur Sprache.

Pulverförmiges Silber. Die am wenigſten empfehlenswerthe Methode iſt wohl die von Gregory. Er ſtellt durch Kochen feuchten Chlorſilbers mit Kalilauge von 1,25 ſpec. Gew. Silberoxyd dar, wäſcht daſſelbe aus, trocknet und ſchmelzt es für ſich, oder mit Soda gemengt. Vor allen Dingen geht die Reduction nicht leicht von Statten, und bietet namentlich bei größeren Mengen bedeutende Schwierigkeiten.

Caſſaeca vermeidet das Kochen (Compt. Rendus, T. 32, p. 686) durch einen Zuſatz von Zucker, wobei er das Ganze, unter öfterem Umrühren, 24 Stunden in einem Glaſe ſtehen läßt. Pelouze erwähnt (l. c. p. 688), daß Levol dieſes Verfahren bereits in der Münze zu Paris eingeführt habe, daß er aber das Gemenge einige Zeit kochen laſſe.

Böttger (Dingler, Polyt. Journ., Bd. 136, S. 158) kocht das Chlorſilber mit Honig und Soda. — Ueber das Reinigen dieſer verſchiedenen Silberpulver ſiehe weiter unten.

Pulverförmiges Silber kann ferner erhalten werden, wenn man Chlorſilber mit verdünnter Schwefelſäure mengt, und mit Eiſen oder Zink einige Tage ruhig ſtehen läßt. Es bildet ſich hierbei Chloreiſen oder Chlorzink und metalliſches Silber ſcheidet ſich aus. Man nimmt dazu ſchwediſches Stabeiſen, oder Stückchen von deſtillirtem Zink, und entfernt die übrigbleibenden Eiſen- oder Zinkſtückchen. Das

Digitized by Google

Silberpulver wird zuerst mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit reinem Wasser ausgekocht. — Auch hier können dem Silber Spuren von Chlorsilber beigemengt sein, namentlich, wenn das Eisen oder Zink ganz verschwunden war.

Sehr empfehlenswerth ist das Verfahren von Brunner (Poggend., Annalen, Bd. 85, S. 462), weil dabei der Contact mit allen andern Metallen, sowie überhaupt mit allen anderen Stoffen, die Schwefelsäure ausgenommen, vermieden wird. Letztere aber kann man vollständig frei von Metallen erhalten. Er überzieht eine Silber- oder Platinschale auswendig mit Wachs, so daß 1 bis 2 Zoll von der Mitte des Bodens an davon frei bleiben. In diese Schale wird reines Chlorsilber gebracht und mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser befeuchtet.

Auf den Boden einer irdenen Schale legt man eine Platte Zinkamalgam, übergießt dieselbe gleichfalls mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser, und stellt hierauf die Silberschale mit dem Chlorsilber auf das Zinkamalgam, so daß die Schale vollständig unter das Niveau der Flüssigkeit taucht. Die Zersetzung beginnt augenblicklich und verbreitet sich vom Rande nach der Mitte des Chlorsilbers. In 24 bis 48 Stunden ist dieselbe beendigt.

Diese Art der Zersetzung geht sehr leicht von Statten, und wenn man ursprünglich reines Chlorsilber anwandte, so ist keine andere Verunreinigung des Silbers möglich, als die durch etwas unzersetzt gebliebenes Chlorsilber.

Reines Silber erhält man, nach Mohr, durch Zersetzung von reinem Chlorsilber mittelst des galvanischen

Digitized by Google

Stromes. Man bringt das Chlorſilber, noch feucht, in ein Gefäß ohne Boden, welches mittelſt einer Blaſe geſchloſſen iſt. Dieſes Gefäß ſtellt man in ein anderes, worin ſich verdünnte Schwefelſäure befindet, giebt in das letztere ein Stück Zink und in das erſtere ein Stück Silber, und verbindet beide durch einen Kupferdraht.

Das ſo abgeſchiedene Silber wird zuerſt mit verdünnter Schwefelſäure, und hierauf mit reinem Waſſer ausgekocht. — In dieſem Zuſtande iſt es indeſſen noch nicht brauchbar, da es immer noch Theilchen von Chlorſilber enthalten kann. Man digerirt es daher mit Ammoniakflüſſigkeit und wäſcht nochmals mit Waſſer aus.

Es laſſen ſich auf keine Weiſe Spuren eines fremden Metalles mehr darin entdecken.

Wenn man das ſo erhaltene Silber zuerſt zuſammenpreßt und hierauf mit dem Hammer klopft, ſo läßt es ſich in compactem, zum Wägen ſehr brauchbaren Zuſtande erhalten. Allein zur Verwendung bei der Probe verlangt man das Silber in dünnen Streifen. Zu dieſem Zwecke muß es daher geſchmolzen und geplättet werden, weshalb in dieſem Falle die Behandlung mit Ammoniak überflüſſig iſt. Man mengt es alsdann mit einer Löſung von kohlenſaurem Natron, trocknet und ſchmelzt die Maſſe. — Ueber die von dem Schmelztiegel und der Gießform herrührenden Uebelſtände ſpreche ich weiter unten.

Regulus. Es giebt wiederum verſchiedene Methoden, aus reinem Chlorſilber unmittelbar einen Regulus von Silber darzuſtellen.

Mohr zerſetzt das Chlorſilber durch Erhitzen mit cal-

Digitized by Google

cinirter Soda in einem Tiegel mit Sand. Die Reduction erfolgt sehr leicht, allein das erzielte Produkt ist wieder metallisches Pulver.

Gay-Lussac bewirkt die Zersetzung durch Schmelzen mit einem Gemenge von Kreide und Kohle in einem hessischen Tiegel. Dieses Verfahren ist ganz allgemein verbreitet. Jedenfalls scheint mir ein hessischer Tiegel verwerflich zu sein; die Kosten eines Porzellantiegels sind so groß nicht; aber wäre derselbe auch noch so kostspielig, so muß jedenfalls reines Silber erzielt werden. — Die dem Gemenge zugesetzte Kohle bildet mit der Kohlensäure der Kreide Kohlenoxyd, CO, welches nebst dem Sauerstoffe des Kalks entweicht, während sich Chlorcalcium bildet, welches, im geschmolzenen Zustande mit Kalk zu einem Oxychloride verbunden, das Silber bedeckt.

Nach Gay-Lussac selbst (l. c. p. 48) hat das so erhaltene Silber einen Feingehalt von 999 bis 1000 Milligr.; man bleibt also über $^1/_{1000}$ im Ungewissen. — Chaudet (l. c. p. 29) giebt an, daß der Gehalt nur 998 Milligr. betrage, daß aber bei Wiederholung der Operation ganz reines Silber erhalten werde. Das Letztere versichert auch Pelouze (Traité, 2. édit. T. 3, p. 338).

Man überzeugt sich leicht, daß auf diese Weise stets etwas Eisen in dem Silber bleibt. Dies ist sogar in dem so erhaltenen Silber der Fall, wenn dasselbe nochmals mit Borax umgeschmolzen ist.

Die Mischung besteht, nach Gay-Lussac, in 100 Thln. Chlorsilber, 70,4 Thln. Kreide und 4,2 Thln. Kohle. Anstatt der Kreide kann man auch Kalk anwenden, und

Digitized by Google

braucht in diesem Falle so viel weniger, als das Gewicht der in der Kreide enthaltenen Kohlensäure beträgt. Man trägt das Gemenge nach und nach mittelst eines Silber-Spatels oder Löffels in den rothglühenden Tiegel. Weder Tiegel, noch Kohle, noch Kreide oder Kalk besitzen die zu einem solchen Zwecke erforderliche Reinheit.

Das folgende Verfahren halte ich unter allen bis jetzt genannten für das beste. Man mengt hiernach reines, auf obige Weise erhaltenes, noch feuchtes Chlorsilber mit reinem kohlensaurem Natron in Pulverform. Das letztere wird durch wiederholtes Umkrystallisiren, unter Vermeidung der Bildung großer Krystalle, gereinigt. Man trocknet das Gemenge, unter fortwährendem Umrühren, in einer Schale und bringt es nachher in einen mit Deckel versehenen Porzellantiegel. Auf 3 Thle. Chlorsilber sind 1½ Thle. gut getrocknete Soda erforderlich. Anfangs erhitzt man das Gemenge sehr gelinde, damit durch die entweichende Kohlensäure kein Verlust an Silber entsteht. Allmälig steigert man die Temperatur bis zur Glühhitze und endlich bis zum Schmelzen des Silbers, welches mit dem entstandenen Chlornatrium bedeckt bleibt.

Hat man große Quantitäten auf einmal zu verarbeiten, so trägt man das Gemenge am besten nach und nach mit einem silbernen Spatel in den zum Glühen erhitzten Tiegel.

Verlangt man nun einen Regulus, so schlägt man den Tiegel in Stücken; will man jedoch das Silber in Gestalt eines kleinen Zaines, so gießt man die geschmolzene Masse in eine Form von Pfeifenerde.

Anstatt dieser Gießform gebraucht man auch wohl eine

Digitized by Google

Masse, die aus Brüsseler Erde mit Syrupwasser angemacht und dann getrocknet ist; Pfeifenthon verdient jedoch den Vorzug. — Im letzteren Falle hat man nicht immer nöthig, den kleinen Silberbarren zu glühen, und noch glühend in verdünnte Schwefelsäure zu bringen. Sehr häufig reicht ein Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure, oder ein Scheuern mit Sand, Abspülen mit Wasser und Abtrocknen schon hin.

Nach Mohr (l. c. S. 38) verwendet man mit gutem Erfolge eine Gießform aus Sand. Allein es kann von diesem Sande leicht ein Körnchen von dem geschmolzenen Silber aufgenommen und möglicherweise später nicht mehr entdeckt werden.

Der erhaltene Barren muß eine möglichst glatte Oberfläche besitzen.

Ist die Oberfläche nicht vollkommen rein, so müssen die unreinen Theile entfernt werden. Der Barren wird außerdem weiter ausgeplättet zu dünnen, schmalen Streifchen.

Das auf erwähnte Weise bereitete Silber enthält keine Spur Eisen oder irgend einen andern fremden Körper in nachweisbarer Menge. Man darf indessen kein einziges Stückchen Silber in Gebrauch nehmen, ohne dasselbe vorher auf die möglicherweise anwesenden Metalle, namentlich auf Eisen und Kupfer, untersucht zu haben.

Vor wie nach bleibt Eisen der schlimmste Feind, und nicht blos das von den Reductionsmitteln, dem Tiegel und der Gießform herrührende Eisen, sondern auch von den beim Anfassen des Tiegels verwendeten Zangen kann etwas in das Silber übergehen; und ist das Silber geschnitten, ge-

Digitized by Google

hämmert oder gefeilt worden, so können die dabei verwendeten Instrumente noch zur Verunreinigung mit Eisen beitragen. In den letzteren Fällen ist ein starkes Abkratzen mit einem Messer von hartem Stahl hinreichend, aber auch unerläßlich.

Kann der erhaltene Regulus oder auch das metallische Pulver möglicherweise noch eisenhaltig sein, so erhält man jedenfalls ein Silber von ausgezeichneter Reinheit, und namentlich völlig frei von Eisen, wenn man dasselbe nochmals mit Salpeter und Borax in einem Porzellantiegel umschmelzt, welcher sich in einem mit Sand gefüllten hessischen Tiegel befindet *), der mit einem Deckel versehen ist. Nachdem man dieses Silber in eine trockene und heiße Form von Pfeifenthon ausgegossen und mit reinem Wasser abgespült hat, läßt es in Bezug auf Reinheit Nichts zu wünschen übrig, und empfiehlt sich überdies schon durch seinen ausgezeichneten Glanz.

Die absolute Reinheit des auf diese Weise durch Umschmelzen des noch eisenhaltigen Silbers mit Salpeter erhaltenen Produktes hat mich darauf geführt, das Chlorsilber unmittelbar durch Schmelzen mit Salpeter zu reduciren. Es gelingt in der That sehr gut, mit einem Male chemisch reines Silber von ausgezeichnetem Glanze zu erhalten. Allein bei einer gewissen Periode der Wechselwir-

*) Damit dieser Sand beim Gießen nicht mit ausfließt, ist es zweckmäßig, vor dem Schmelzen eine Lage Borax darauf zu bringen, wodurch die Oberfläche fest zusammenbackt. Auf diese Weise dauert ein solches System von Tiegeln unbegrenzt lange. Was ist daher noch gegen einen Porzellantiegel einzuwenden?

Digitized by Google

kung findet hierbei eine ſo heftige Gasentwickelung ſtatt, daß man bei einem nicht ſehr geräumigen Tiegel Gefahr läuft, daß die Maſſe überſteigt. Man muß daher das Gemenge aus gleichen Theilen Chlorſilber und Salpeter in kleinen Portionen nach und nach mittelſt eines Silberſpatels in den glühenden Tiegel eintragen.

Wenn man endlich dem Gemenge von Chlorſilber und Soda ¼ Thl. Salpeter zuſetzt, ſo erhält man ebenfalls auf einmal ganz reines und eiſenfreies Silber.

Man hat daher, außer der Anwendung von Kreide und Kohle, noch hinlängliche Auswahl.

Gegoſſene Silberbarren können, inſofern ſie keine reine Oberfläche beſitzen, mit Borax und etwas Salpeter umgeſchmolzen werden. Ein geringer Zuſatz von Salpeter iſt ſtets wünſchenswerth; denn man muß jedesmal die Möglichkeit einer Verunreinigung des Silbers durch Spuren von Eiſen vorausſetzen.

Ohne Zweifel wird man durch Granuliren des Silbers, indem man die geſchmolzene Maſſe in einem dünnen Strahle in Waſſer ausgießt, ſehr gute Reſultate erzielen, und namentlich dadurch die Verunreinigung durch die Gießform vermeiden. Man kocht das granulirte Silber noch einmal mit verdünnter Schwefelſäure auf, wäſcht es mit Waſſer ab, und trocknet daſſelbe. Es hat gar keine Schwierigkeit, das Silber hierbei ſo zu vertheilen, daß es zur Wägung für die Controlproben ganz geeignet iſt. — Da indeſſen die Oberfläche nicht abgekratzt werden kann, und das Silber, wenn es der Luft ausgeſetzt iſt, ſich leicht mit einem Häutchen von Schwefelſilber bedeckt, ſo muß daſſelbe ſehr

Digitized by Google

sorgfältig in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt werden.

Es giebt in der That wenige Metalle, die auf so einfache Weise chemisch rein erhalten werden können, als das Silber.

Das gewöhnliche Verfahren, die Reinheit des Silbers auf nassem Wege auf zuverlässige Weise zu untersuchen, ist durchaus verwerflich. Das sicherste Kennzeichen für seine Reinheit ist das negative Verhalten aller übrigen, zur Erkennung der andern Metalle dienenden Reagentien. Außerdem kann man alsdann zur Bestätigung noch eine volumetrische Analyse machen. Allein wer ist im Stande, eine solche Schärfe durch Titriren zu erreichen, als die Reaction des Rhodankaliums auf Eisen gewährt, oder die des Schwefelwasserstoffes auf Kupfer, Blei und viele andere Metalle?

Das Probiren der Reinheit des Silbers auf maaßanalytischem Wege hat in meinen Augen wenig Werth. Oder macht man etwa keine Fehler nach dieser Methode? Arbeitet man etwa mit absoluter Genauigkeit?

Noch eine Bemerkung über einen Körper, welcher das reine Silber bei der Reduction mittelst Kohle verunreinigen kann.

Silber und Kohlenstoff verbinden sich mit einander. Regnault stellte ein Silbercarburet, $Ag\ C_2$, dar, welches also auf 1350 Thle. Silber 150 Thle. oder 11 Proc. Kohlenstoff enthält, durch Erhitzen von äpfelsaurem Silberoxyd (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 19, S. 153). Gerhardt und Cahours erhielten durch Erhitzen von cuminsaurem Silberoxyd ein anderes Silbercarburet, $Ag\ C_3$ das

letztere besaß eine gelbe Farbe und enthielt 5,5 Proc. Kohlenstoff.

Es ist überdies eine bekannte Thatsache, daß organische Silbersalze nach dem Verbrennen, wenn das Silber nicht längere Zeit an der Luft geschmolzen wurde, kohlenstoffhaltiges Silber zurücklassen, sodaß nach Auflösung des Silbers in Salpetersäure Kohlenstoff ungelöst zurückbleibt (Otto, Lehrbuch, Bd. 2, Abthlg. 3, S. 728; Berzelius, Lehrbuch, Bd. 2, S. 511).

Die Gay-Lussac'sche, sowie überhaupt jede andere Methode das Silber unter Anwendung von Kohle zu reduciren, verursacht ein Einschmelzen von Kohlenstoff in das Silber und die Bildung einer gewissen Menge Kohlenstoffsilbers. — Dies ist nicht blos hier bei der Darstellung im Uebrigen reinen Silbers der Fall, sondern jedesmal, wenn Silber oder Silberlegirungen unter Anwendung von Kohle geschmolzen werden.

Es hält schwer, kleine Mengen von Kohlenstoff in dem Silber nachzuweisen, da die Salpetersäure, worin das Silber aufgelöst wird, zugleich auch den Kohlenstoff oxydirt und unter anderen Apocrensäure daraus bildet, welche in dieser geringen Quantität von der Salpetersäure aufgelöst wird, wenn nicht etwa der Kohlenstoff schon durch die concentrirte Salpetersäure zu Kohlensäure oxydirt wurde, welche dann in Gasform entwichen ist. Auch selbst, wenn die zur Auflösung des Silbers verwendete Salpetersäure sehr verdünnt ist, läßt sie doch niemals den ganzen Kohlenstoffgehalt unverändert zurück.

Es muß daher unter andern der eingeschmolzene Koh-

Digitized by Google

lenſtoff ſein, welcher nach der Gay-Luſſac'ſchen Methode in dem ſonſt reinen Silber eine Ungenauigkeit von $^1/_{1000}$ und, nach Chaudet, von $^3/_{1000}$ verurſacht.

Bei den vielen vergleichenden Unterſuchungen, welche ich zwiſchen dem nach der S. 272 dargeſtellten, und dem nach der Gay-Luſſac'ſchen Methode erhaltenen Silber anſtellen konnte, fand ich jedesmal den Feingehalt des erſteren höher, ohne daß deshalb die Menge des in dem Gay-Luſſac'ſchen Silber enthaltenen Eiſens dieſe Differenz hätte erklären können. Die Differenzen betrugen 0,3 bis 0,7 Milligr. Ich werde daher auch niemals ein nach der Gay-Luſſac'ſchen Methode dargeſtelltes Silber zu meinen Controlproben verwenden.

Wie dem auch ſei: jedenfalls iſt die Kohle bei der Reduction ſonſt reinen Silbers nachtheilig, weil dadurch ſowohl die Reduction als auch das Einſchmelzen des Eiſens in das Silber befördert wird. Außerdem iſt aber auch die Kohle aus dem Grunde äußerſt ſchädlich, weil ſie eine beträchtliche Menge Kohlenſtoffſilber zu bilden im Stande iſt, ohne daß man ihre Gegenwart durch irgend ein zur Auffindung fremder Metalle dienendes Reagens nachweiſen kann.

Aus dieſen Gründen muß die Darſtellung von reinem Silber durch Anwendung von Kohle nachdrücklich verworfen werden. Es kann Niemand wiſſen, eine wie große Menge Kohlenſtoff von dem Silber aufgenommen worden iſt, und daß in der That beim Schmelzen des Silbers mit Kohle letztere in das Silber übergeht, bedarf keiner näheren Erörterung mehr. Berzelius ſagt (l. c.), daß ſchon

Digitized by Google

beim Schmelzen des Silbers unter einer dünnen Kohlenschichte die Bildung von Kohlenstoffsilber erfolge.

Es versteht sich ganz von selbst, daß man bei Anwendung eines kohlenstoffhaltigen Silbers zu der Controle stets zu hoch titrirt. Es handelt sich dabei weniger darum, durch welchen Körper das Controlsilber verunreinigt ist, als vielmehr darum, ob man überhaupt reines Silber habe.

Meines Erachtens ist die Beimengung von Kohlenstoff in dem Controlsilber ganz gewiß mit eine Ursache der Verschiedenheit in den Resultaten der Silberproben verschiedener Beobachter. Ich habe diese Bemerkung deshalb hier noch aufgenommen, um die Aufmerksamkeit derer recht auf diesen Punkt zu lenken, denen es um Erzielung genauer Resultate zu thun ist.

Ich kann daher die Sache kurz in den Worten zusammenfassen, daß man von reinem Chlorsilber ausgehen und dieses in einem Porzellantiegel mit reiner Soda reduciren muß. Es ist weiter erforderlich, daß man, zur Verhütung des Uebergehens von Eisen, nur oxydirende, aber keine desoxydirenden Einflüsse zuläßt, und daß man die Anwendung von Kohle sorgfältig vermeidet, da diese die gefährlichste aller Beimengungen ist, insofern sie durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachgewiesen wird.

Salpetersäure. Zur Auflösung des Silbers hat man reine Salpetersäure nöthig. Man kann zu diesem Zwecke ein Gemenge von Salpetersäure mit einer hinreichenden Menge von salpetersaurem Silberoxyd aus einem Kolben mit helmartigem Aufsatze abdestilliren. Die für die Silberprobe taugliche Salpetersäure darf weder mit Kochsalz,

Digitized by Google

noch mit ſalpeterſaurem Silberoxyd einen Niederſchlag geben; ſie muß außerdem waſſerhell und farblos ſein, und ein ſpec. Gewicht von 1,20 beſitzen. Eine ſtärkere Säure eignet ſich weniger gut zum Auflöſen des Silbers, weil ſie ein raſches Auskryſtalliſiren des ſalpeterſauren Silberoxyds veranlaßt, was zwar für die Probe ſelbſt keinen Nachtheil bringt, jedoch auch in keinem Falle in Bezug auf die Beſchaffenheit des damit erhaltenen Chlorſilbers für vortheilhaft erachtet werden kann.

Gay-Luſſac (l. c. p. 49) findet die Deſtillation der Chlorſilber enthaltenden Salpeterſäure wegen des Stoßens beſchwerlich, und empfiehlt daher, die chlorhaltige Salpeterſäure mit einem geringen, aber bekannten Ueberſchuſſe von Silberlöſung zu verſetzen, und das gebildete Chlorſilber durch Glaspulver zu filtriren, oder 10 bis 15 Tage lang zum Abſetzen ſtehen zu laſſen, und hierauf die klare Flüſſigkeit mit einem Heber abzuziehen. Er läßt das überſchüſſige Silber in der Salpeterſäure, und ſagt, daß es ja nicht mehr als $\frac{1}{200}$ Milligr. betrage. Allein woher weiß er dieſes, da ſich ja doch das Chlorſilber ſtets mehr oder weniger färben wird, wodurch Chlor entwickelt und die Menge des Silbers in der Löſung vermindert wird?

Wir müſſen bei der Bereitung der Salpeterſäure noch etwas länger verweilen.

Selbſt durch Behandlung abſolut chlorfreien Salpeters mit abſolut chlorfreier Schwefelſäure mit einem Male chemiſch reine Salpeterſäure zu deſtilliren, iſt leichter geſagt, als ausgeführt. — Man bedient ſich deshalb der rohen Salpeterſäure des Handels und reinigt dieſe, meiſtens durch

Digitized by Google

Destillation über salpetersaurem Silberoxyd. Allein Viele begnügen sich damit nicht, und es giebt Leute, welche behaupten, daß man auf diese Weise keine chlorfreie Salpetersäure erhalten könne. Diese Behauptung ist indessen sonderbar genug, da Nichts leichter ist, als auf diese Weise eine chlorfreie Säure zu erzielen.

Die Sache ist daher immer noch wichtig genug, um noch länger dabei zu verweilen, und namentlich die Umstände genauer zu ermitteln, welche hierauf Einfluß haben.

Ich übergehe dabei das Reinigen derjenigen rohen Salpetersäure, welche Jodsäure enthält, was bisweilen vorkommen kann, und beschränke mich auf chlorhaltige Säure, welche außerdem auch noch Schwefelsäure und Basen beigemengt enthält, also auf ganz gewöhnliche rohe Salpetersäure. — Läßt sich hieraus durch Destillation über salpetersaures Silberoxyd keine absolut chlorfreie Salpetersäure bereiten?

Nach der Angabe von Mohr wird Chlorsilber beim Erhitzen mit Salpetersäure zersetzt und in der Vorlage eine chlorhaltige Salpetersäure erhalten, während dies, nach Wittstein, nur dann der Fall ist, wenn man ein durch das Licht bereits violett gefärbtes Chlorsilber hierzu verwendet (Pharm. Centr.-Blatt, 1848, S. 734).

Es wurde ganz weißes Chlorsilber, welches mit Wasser ausgewaschen war, dem aber doch absichtlich noch eine Spur salpetersaures Silberoxyd beigemengt gelassen wurde, bei Lichtabschluß mit absolut chlorfreier starker Salpetersäure der Destillation unterworfen. Das zuerst übergehende Destillat enthielt bereits eine Menge Chlor, dessen Quantität sich in

Digitized by Google

der Folge verringerte, aber doch lange Zeit hindurch sehr beträchtlich blieb.

So lange die Destillation fortgesetzt wurde, war das Chlorsilber vollständig weiß geblieben. Bei Untersuchung der in dem Kolben befindlichen Flüssigkeit zeigte sich, daß darin eine bedeutende Menge salpetersaures Silberoxyd gebildet war.

Demnach besitzt die Salpetersäure in höherer Temperatur, besonders im concentrirten Zustande, wie die verdünnte Schwefelsäure, die Eigenschaft, das Chlorsilber zu zerlegen, und hieraus folgt dann weiter, daß es sehr schwierig ist, bei einmaliger Destillation von roher Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd den ganzen Chlorgehalt zurückzuhalten; es sei denn, daß man einen sehr großen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd anwendet. Die Menge des in der rohen Salpetersäure enthaltenen Chlors ist zu bedeutend. Wenn dagegen die rohe Säure nur wenig Chlor enthält, so bietet man, bei Anwendung einer großen Menge von salpetersaurem Silberoxyd, dem entweichenden Chlore in der erhitzten Flüssigkeit die erforderliche Menge Silber dar, und hält dasselbe somit zurück.

Ob man ein absolut chlorfreies Destillat aus der rohen Säure erzielen wird, hängt daher von zwei Bedingungen ab; nämlich es muß auf eine geringe Menge Chlor ein bedeutender Ueberschuß an Silber zugegen sein. — Da man nun manchmal eine sehr chlorhaltige rohe Säure in Arbeit nimmt, und selten einen großen Ueberschuß an Silber anwendet, so sieht man leicht ein, daß man durch einmalige Destillation in den seltensten Fällen zum Ziele kommen wird.

Digitized by Google

Das Verfahren, die rohe Säure mit salpetersaurem Silberoxyd zu mischen, den Niederschlag sich absetzen zu lassen und alsdann die Flüssigkeit mit dem Heber abzuziehen und der Destillation zu unterwerfen, ist in manchen Fällen, selbst wenn man das Gemenge im Dunkeln aufbewahrt hat, auch noch nicht zweckentsprechend. Jedenfalls aber führt dieses Verfahren eher zum Ziele; denn das Chlorsilber, nachdem es sich abgesetzt hat, und daher bei der Destillation nicht zugegen ist, kann dann auch in dem Kolben nicht zersetzt werden. Allein in der klaren, mit dem Heber abgezogenen Salpetersäure ist Chlorsilber aufgelöst (S. 24), und dieses letztere, wenn auch in noch so geringer Menge vorhanden, wird durch die heiße Salpetersäure zersetzt, und verunreinigt so das Destillat mit Chlor. Die Menge desselben kann, wie dies in der Natur der Sache begründet liegt, nur gering und begrenzt sein, und nicht mehr betragen, als aus der Zersetzung des aufgelösten Chlorsilbers resultiren kann. Wenn man hingegen die ganze Menge des aus der rohen Säure durch Silberlösung möglicherweise niedergeschlagenen Chlorsilbers, und demnach auch das ungelöst gebliebene, in dem Kolben erhitzt, so kann eine viel größere Quantität Chlorsilber in den Bereich der Zersetzung gezogen werden.

Man sieht daher ohne Weiteres aufs Klarste ein, daß von den beiden Methoden, aus roher Salpetersäure reine Säure darzustellen, diejenige verworfen werden muß, wonach man die mit salpetersaurem Silberoxyde versetzte rohe Säure der Destillation unterwirft. Nur die Methode kann empfohlen werden, wonach man die rohe Säure

Digitized by Google

mit Silberlösung versetzt, und nichts von dem in Form eines Niederschlages abgeschiedenen Chlorsilber in den Destillationsapparat bringt.

Allein dann wird doch immer noch das in Lösung befindliche Chlorsilber bei der Destillation zersetzt und liefert ein chlorhaltiges Destillat, wenn man nicht einen großen Ueberschuß von salpetersaurem Silberoxyd hinzufügt, damit jedes freiwerdende Chlormolekül von einer Menge Molekülen von salpetersaurem Silberoxyd umgeben ist.

Wer auf die zuletzt erwähnte Weise keine absolut chlorfreie Salpetersäure erhalten hat, bei dem trägt übergroße Sparsamkeit die Schuld; denn er hat zu wenig Silber zugesetzt.

Da mir grade im Augenblick keine jodfreie rohe Salpetersäure zu Gebote stand, so versetzte ich reine Salpetersäure mit $\frac{1}{20}$ starker Chlorwasserstoffsäure, fügte einen geringen Ueberschuß von Silberlösung hinzu, schüttelte um, filtrirte über Asbest und destillirte die klare Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Silberoxyd aus einem Kolben. Die in der Vorlage erhaltene Salpetersäure war absolut chlorfrei. Bei der ganzen Operation hatte das Licht freien Zutritt und das Silber war in großem Ueberschusse vorhanden.

Um sich von der gänzlichen Abwesenheit des Chlors in der Salpetersäure zu überzeugen, muß man Reagensgläser von absoluter Reinheit benutzen, die zuerst mit chlorfreiem destillirtem Wasser und dann mit Salpetersäure ausgespült sind. In diese Gläser gebe man 20 CC. der Salpetersäure

Digitized by Google

und versetze dieselben mit 20 Tropfen einer Zehntellösung, welche aus reinem Silber und reiner Salpetersäure bereitet ist. Die anfangs deutlich von einander unterscheidbare Flüssigkeitsschichte lasse man ruhig ½ Stunde lang auf der Säure ruhen. Man darf dabei an der Stelle, wo die beiden Flüssigkeiten an einander grenzen, nicht die geringste Spur einer Trübung bemerken, wenn man im hellen Tageslicht recht scharf hindurch auf einen schwarzen Grund blickt.

KECK LIBRARY THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA

Wenn man auf diese Weise Spuren von Chlorsilber entdeckt, so untersuche man dieselbe Salpetersäure mit Zehntelkochsalzlösung. Man wird dann bisweilen einen Niederschlag beobachten, und sich zu überzeugen im Stande sein, daß während des Destillirens ein Ueberspritzen stattgefunden hat, indem das Destillat sowohl Silber, als auch Chlor enthält. Dieses Ueberspritzen kann sich ereignen, wenn man unvorsichtig aus einer Retorte, und nicht, was weit besser ist, aus einem Kolben destillirt hat.

In Utrecht kommt destillirte Salpetersäure im Handel vor, welche eine Spur Silber und etwas mehr als eine damit äquivalente Menge Chlor enthält.

Ich habe dieselbe dadurch chlorfrei erhalten, daß ich sie mit einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurem Queckſilberoxyd der Destillation unterwarf. Worauf dieses beruht, habe ich S. 179 ff. entwickelt.

Enthält das Destillat der rohen, auf die obenerwähnte Weise durch salpetersaures Silberoxyd gereinigten Salpetersäure noch eine Spur von Chlor, so kann man durch eine zweite Destillation mit einer großen Menge Silberlösung oder mit einem Gemenge von salpetersaurem Silberoxyd und

Digitized by Google

salpetersaurem Queckſilberoxyd eine Salpeterſäure erhalten, welche von Anfang bis zu Ende der Deſtillation vollkommen chlorfrei iſt, wenn man die Vorſicht gebraucht, nicht aus einer Retorte, ſondern aus einem Kolben mit aufgeſetztem Helme zu deſtilliren.

Bei dem bisher üblichen Verfahren, um Salpeterſäure von Spuren von Chlor durch bloße Deſtillation zu befreien, muß man häufig die erſte Hälfte des Deſtillats und noch mehr als unbrauchbar bei Seite ſtellen. Ein Zuſatz von etwas Silber und etwas Queckſilber macht dieſe höchſt dürftige Operation ganz überflüſſig.

Man hat noch ein anderes Verfahren empfohlen, welches jedoch meiner Anſicht nach für die Silberprobe ganz unbrauchbar iſt. Hiernach deſtillirt man Salpeterſäure mit Salpeter, um die Schwefelſäure zurückzuhalten, und wechſelt, ſobald kein Chlor mehr übergeht, die Vorlage. Wenn aber auch der Punkt je erreicht wird, wo keine Spur Chlor mehr übergeht, ſo dauert es jedenfalls lange Zeit, bis derſelbe eintritt. — Es liegt durchaus kein Grund vor, von dem Zuſatze des ſalpeterſauren Silberoxyds abzugehen, indem man den Zweck vollkommen damit erreicht, und dieſes Salz ſich überall vorfindet, wo man Silberproben zu machen, und überhaupt Chlorſilber zu beſtimmen hat.

Das Kochſalz und die Normallöſung. Man kann zum Probiren des Silbers, wenn man es durchaus will, das gewöhnliche Kochſalz benutzen. Vielfach denkt man auch gar nicht daran, daſſelbe nur einigermaaßen zu dieſem Zwecke zu reinigen. Man löſt gewöhnliches Kochſalz

Digitized by Google

in gewöhnlichem Waſſer auf, ſorgt dafür, daß die Löſung ſo hell wie möglich iſt, und begnügt ſich dann damit.

Im Grunde genommen läßt ſich auch nichts Beſonderes dagegen vorbringen; denn wenn die Auflöſung hell iſt, ſo erreicht man auch mit gewöhnlichem Kochſalz und gewöhnlichem Waſſer den beabſichtigten Zweck. Es fragt ſich in dieſem Falle nur, wie viel man von dieſer Löſung zur Fällung von 1 Grm. reinem Silber nöthig hat. Das gewöhnliche Kochſalz ſowie das gewöhnliche Waſſer enthalten keine Beſtandtheile, welche der Löſung dieſer Frage im Wege ſtänden, oder bei Unterſuchung der Silberlegirungen unüberwindliche Schwierigkeiten bieten könnten.

Wer indeſſen bei ſeinen Proben die möglichſte Genauigkeit und Empfindlichkeit verlangt, und daher Alles ſo gut wie möglich vorbereiten will, iſt genöthigt, ſich reines Kochſalz zu verſchaffen (ſiehe S. 116 und 244). Was vor allen Dingen das kohlenſaure Natron und die Chlorwaſſerſtoffſäure betrifft, ſo ſind dieſe zu billigen Preiſen zu haben. Man überſättigt dann eine Löſung von kohlenſaurem Natron ſchwach mit Chlorwaſſerſtoffſäure, filtrirt und verdampft die Löſung zur Kryſtalliſation. Nachdem die Kochſalzkryſtalle mit etwas Waſſer abgewaſchen ſind, löſt man dieſelben aufs Neue in reinem Waſſer und verdampft abermals. Die getrockneten Kryſtalle werden geglüht, in deſtillirtem Waſſer aufgelöſt und nachdem man klar abfiltrirt hat, iſt die Löſung zum Gebrauche geeignet.

Man kann auch gewöhnliches Kochſalz in Waſſer auflöſen, ſetzt dann etwas Barytwaſſer oder kohlenſaures Natron im Ueberſchuß hinzu, erwärmt und verdampft die

Digitized by Google

filtrirte Flüſſigkeit zur Trockne. Den trocknen Rückſtand behandelt man mit Waſſer und dampft zur Kryſtalliſation ein. Die erhaltenen Kochſalzkryſtalle werden getrocknet und geglüht, worauf man die Maſſe zum Gebrauch in reinem Waſſer auflöſt.

In beiden Fällen erhält man faſt chemiſch reines Kochſalz. — Bei Anwendung von Barytwaſſer kann das Kochſalz Spuren von Chlorbaryum, bei Anwendung von Soda aber ſchwefelſaures Natron enthalten, wie aus Folgendem hervorgeht.

Die Zuſammenſetzung des Kochſalzes, wie es in Holland gewonnen wird, iſt folgende (De Wet op het zout aan de scheikunde getoetst, 1850 p. 19):

	Kochſalz mit dem höchſten Waſſergehalt.	Kochſalz mit dem geringſten Waſſergehalt.
Waſſer	10,7	3,7
Fremde Salze	1,6	0,5
Chlornatrium	87,7	95,8.

Unter fremden Salzen werden hier Gyps, Chlorcalcium, Chlormagneſium und unlösliche Stoffe verſtanden.

Da es ſich bei der Silberprobe auch vorzugsweiſe um eine klare Flüſſigkeit handelt, ſo muß bei Anwendung von gewöhnlichem Kochſalze jedesmal filtrirt werden. Man kann ſich indeſſen nicht auf ſeine Zuſammenſetzung verlaſſen, und muß daher bei der Bereitung der Normallöſung ſo lange Waſſer oder Kochſalz zuſetzen, bis man den richtigen Punkt getroffen hat.

Es kann in keinem Falle ſchwierig ſein, das Kochſalz zum Gebrauche bei der Silberprobe auf eine einfache Weiſe

Digitized by Google

zu reinigen. Man löst dasselbe in destillirtem Wasser auf, und setzt, unter Erwärmen, so lange kohlensaures Natron hinzu, bis die Flüssigkeit alkalisch reagirt. Hierauf kocht man das Ganze tüchtig, und filtrirt die heiße Lösung von den ungelösten Theilen des Kochsalzes, sowie von dem gebildeten kohlensauren Kalk und der kohlensauren Magnesia ab. Die klare Lösung wird zur Krystallisation verdampft, worauf man die Krystalle nochmals in Wasser löst und die Lösung abermals verdampft. Die so erhaltenen Krystalle läßt man gut abtropfen und trocken werden; sie dürfen nicht alkalisch reagiren. — Auf diese Weise gelingt es auch, das Eisen aus dem gewöhnlichen Kochsalze zu entfernen, was von der Abdampfpfanne her stets darin vorkommt, und wodurch die Lösung in allen Fällen etwas gelblich gefärbt erscheint. Daß das Kochsalz auf diese Weise immer etwas schwefelsaures Natron enthält, bedarf keiner besondern Erwähnung. Dieses thut aber auch der klaren Beschaffenheit der Lösung bei der Silberprobe keinen Abtrag.

Unter dem englischen Steinsalz, welches vielfach zu gewöhnlichem Kochsalze verarbeitet wird, findet man mitunter vollkommen durchscheinende Stücke. Wenn es nicht überall hell und klar ist, und man matte Stellen darin antrifft, so ist es selten frei von Gyps, welcher das gefärbte Steinsalz sehr häufig begleitet.

Jedenfalls aber eignet sich eine Lösung dieses farblosen Steinsalzes in destillirtem Wasser sehr gut zum Probiren des Silbers. Es enthält stets etwas Wasser eingeschlossen. Um dasselbe daher in genauem Aequivalentverhältnisse, also 5,4141 Grm. auf 10 Grm. Silber, abzuwägen, muß man

Digitized by Google

es zerkleinern, bei 300° C. trocknen, unter einem Exsiccator mit Schwefelsäure erkalten lassen und dann wägen *).

Fresenius (Quant. Analyse, 3. Aufl. S. 565) sagt, daß reines Kochsalz nur wenig Feuchtigkeit anziehe. Ich habe (Nederlander, 4. April, 1851, No. 236) mitgetheilt, daß fast chemisch reines Kochsalz in einem Raume von der gewöhnlichen Temperatur der Luft im Monat März innerhalb 24 Stunden 7 Proc. Wasser aufgenommen, und in einem anderen, geheizten Zimmer den ganzen Wassergehalt in wenigen Stunden wieder verloren hatte. Es braucht nicht erinnert zu werden, daß diese Eigenschaft dem Chlornatrium als solchem, und nicht der Beimengung von Chlormagnesium oder Chlorcalcium zugeschrieben werden muß; denn das in Rede stehende Kochsalz war beinahe chemisch rein. Ich muß indessen mit Fresenius darin übereinstimmen, daß man während des Abwägens von reinem Kochsalze nicht mit Anziehen von Feuchtigkeit zu kämpfen hat.

Um aus hellem, durchscheinendem und farblosem Steinsalze eine Normallösung zu bereiten, braucht man dasselbe, nach Mohr, vorher nicht abzuwägen und zu trocknen. Man kann gradezu eine gesättigte Lösung bereiten und diese mit Wasser verdünnen.

Man läßt zu diesem Zwecke klares, farbloses englisches Steinsalz in einer Flasche längere Zeit, mindestens 14 Tage, mit Wasser in Berührung, indem man Sorge trägt, daß das Steinsalz in großem Ueberschusse vorhanden ist, und

*) Das Erhitzen von unreinem Steinsalz, um es dadurch für die Silberprobe brauchbar zu machen, hat keinen besondern Zweck, indem hierdurch der Gyps keineswegs in Wasser unlöslich wird.

Digitized by Google

jeden Tag tüchtig umschüttelt. Auf diese Weise erhält man eine gesättigte Lösung dieses Salzes. Hiervon sind, nach Mohr (l. c. S. 41), 17,18 CC. (die Temperatur ist nicht angegeben) erforderlich, um, mit 1 Liter Wasser gemischt, eine richtige Normallösung zu liefern. Nach Mohr giebt diese Normallösung mit 1 CC. Zehntelkochsalzlösung so wenig, wie mit 1 CC. Zehntelsilberlösung einen Niederschlag. Dies ist jedoch, wie auf S. 219 ff. gezeigt wurde, nicht richtig.

Untersuchen wir nun genauer, wie Mohr zu der Annahme kommt, daß jene 17,18 CC. gesättigte Kochsalzlösung grade die zur Fällung von 10 Grm. Silber nöthige Menge Chlornatrium enthält.

10 CC. dieser gesättigten Lösung geben beim Verdampfen 3,184 Grm. Kochsalz. Da nun 10 Grm. Silber 5,4141 Grm. Chlornatrium zur Bildung von Chlorsilber erfordern, so hat man $\frac{5,4141 \cdot 10}{3,148} = 17,004$. — Bei der Probe zeigt es sich indessen, daß 17 CC. nicht hinreichend waren, sondern daß er 17,18 CC. nöthig hatte.

Der Fehler muß in der Bestimmung der Löslichkeit des reinen Kochsalzes in Wasser gelegen haben. Ich konnte die Mohr'sche Zahl 17,18 ebensowenig wie 17,004 finden, welche letztere auf 5,4141 berechnet erhalten wird; vielmehr hatte ich bei 15° C. 17,13 CC. nöthig, um eine Normallösung zu erhalten, welche in 1 Liter Wasser einen solchen Kochsalzgehalt besitzt, daß 100 CC. derselben grade 1 Grm. reines Silber niederschlagen.

Allein dieser Punkt ist nur von geringer Bedeutung. Wenn man reines Steinsalz hat, so hat das Abwägen keine

Digitized by Google

Schwierigkeit, dagegen gehört die Bereitung einer richtigen Normallöſung aus einer geſättigten Kochſalzlöſung, mittelſt einer Bürette, allerdings zu den Kunſtſtücken, oder man muß, wie Mohr, ſo lange probiren, bis man den richtigen Punkt getroffen hat. Dann kann man aber jedenfalls mit größerem Vortheile wägen, und das etwa noch Fehlende hinzugeben.

Die von mir gefundene größere Zahl (S. 224) für die Kochſalzmenge, welche 1 Grm. Silber ſättigt, nämlich im Mittel 0,542215, erklärt die Differenz nicht, welche zwiſchen den Reſultaten von Mohr und den meinigen beſteht, denn $\frac{5,42215 \cdot 10}{3,184} = 17,03$. Wollte man von 5,42215 und 17,13 CC. die Löslichkeit des Kochſalzes in Waſſer bei 15° C. ableiten, ſo würde man aus 10 CC., nach dem Verdampfen zur Trockene, nicht 3,184, ſondern 3,164 Grm. erhalten. Geht man aber von der Zahl 5,4141 aus, ſo erhält man 3,160.

Regenwaſſer darf man deshalb nicht zum Auflöſen des Kochſalzes gebrauchen, weil es ſtets organiſche Stoffe enthält, die nach Verlauf einiger Zeit, beſonders wenn das Kochſalz Chlorcalcium und Chlormagneſium enthält, eine Schimmelbildung veranlaßt. Dieſer Schimmel verſchwindet zwar wieder, allein er bildet doch immer Fäden und Faſern in der Flüſſigkeit. — Flußwaſſer eignet ſich in dieſer Hinſicht ſchon beſſer, Quellwaſſer dagegen iſt meiſtens ebenſo nachtheilig wie Regenwaſſer.

Es iſt nicht genug, daß eine Normallöſung bei der Bereitung hell ſei, ſondern ſie muß auch bis zu Ende hell

Digitized by Google

bleiben. Dies ist aber nur dann der Fall, wenn man destillirtes Wasser und chemisch reines Kochsalz anwendet und das Ganze in gut verschlossenen Glasgefäßen aufbewahrt.

Wenn die Gefäße nicht sehr gut und luftdicht schließen, so verdampft etwas Wasser und die Lösung wird dadurch stärker. Und wenn man gewöhnliches Kochsalz und gewöhnliches Wasser angewendet hat, so kann auch Chlorwasserstoffsäure aus dem Chlormagnesium ausgetrieben werden, einem Salze, welches bei gewöhnlicher Sommertemperatur schon sehr leicht Chlorwasserstoffsäure ausgiebt, wenn es sich in Lösung befindet (Verh. over de wateren en lucht van Amsterdam, bl. 177).

Je reiner das Wasser und das Kochsalz sind, woraus die Normallösung bereitet ist, einen desto größeren Vorrath kann man auf einmal bereiten. Je unreiner dagegen diese Substanzen sind, desto rascher färbt sich die Lösung und wird durch fremde, im festen Zustande ausgeschiedene Stoffe verunreinigt.

Die Normallösung muß vor der Berührung mit allen Metallen, namentlich mit Kupfer, geschützt werden.

In solchen Anstalten, wo viele Silberproben auszuführend sind, pflegt man bisweilen die Normallösung in großen kupfernen Gefäßen aufzubewahren, welche inwendig gefirnißt sind. Gay-Lussac empfiehlt, die Normallösung jedesmal in großen Mengen darzustellen und in einem und demselben Gefäße aufzubewahren. Durch dieses Verfahren kann die Normallösung möglicherweise eine Veränderung erleiden.

Nach Versuchen von A. Lieben (Ann. der Chem. und

Pharm. Bd. 101, S. 77) braucht man nicht mehr zu fürchten, daß eine einmal gut gemischte Kochsalzlösung mit der Zeit schwerere Theilchen zu Boden sinken und die leichteren in die Höhe steigen läßt. Er hat nachgewiesen, daß diese Befürchtung unbegründet, und ein Umrühren der Lösung daher überflüssig ist, wenn man einmal die Normallösung sorgfältig bereitet hat.

Allein es ist aus einem andern Grunde nöthig, die Normallösung vor dem jedesmaligen Gebrauche zu schütteln, oder umzurühren. Durch die Wärme verdampft nämlich etwas Wasser aus der Salzlösung, welches sich an dem oberen Theile der Gefäßwandungen in Form von Tropfen condensirt, worin die Normallösung enthalten ist. Wenn nun das Gefäß fast ganz mit Normallösung gefüllt ist, so hat dies keinen bemerkbaren Einfluß, wenn dagegen schon ein großer Theil des Gefäßes leer ist (z. B. bei einem Gefäße von 100 Liter Inhalt), so kann sich dieser Einfluß zuletzt, wenn nur noch wenig Normallösung in dem Gefäße enthalten ist, in bedeutendem Grade geltend machen. Die Wassertropfen fallen herab und verdünnen die Normallösung, besonders an der Oberfläche, und ehe sie niederfallen, ist die Lösung in Folge ihrer Abwesenheit zu stark. — Daß dies eine Fehlerquelle ist, läßt sich nicht verkennen.

Was ich hier gesagt habe, gilt sowohl für Gefäße, welche zum Aufbewahren des Vorraths der Normallösung dienen, als auch für solche, worin die zum Gebrauche bestimmte Lösung enthalten ist. Große Gefäße sind daher in keinem Falle zu empfehlen. Wenn man viel Normallösung gebraucht, so bereitet man am besten eine große Menge

Digitized by Google

auf einmal in einer Vitriolflasche, bringt sie aber sogleich, nachdem sie fertig ist, in gut verschließbare Flaschen, die nicht mehr fassen, als für den täglichen Gebrauch erforderlich ist.

Diese Flasche kann, je nach Bedürfniß, größer oder kleiner sein; jedenfalls aber ist es nicht zu empfehlen, Flaschen zu gebrauchen, welche mehr als 5 Liter fassen, eine Menge, die grade für 50 Proben hinreicht.

Die Vorrathsflaschen werden durch Kautschukkapseln vollkommen verschlossen und müssen ganz angefüllt sein.

Wenn man von reinem Kochsalze ausgeht, so hat es gar keine Schwierigkeit, für jede beliebige Menge Normallösung auf 1 Grm. Silber 0,54141 Grm. gut getrocknetes Kochsalz abzuwägen und in 100 CC., oder in 10mal oder 100mal mehr Wasser aufzulösen. Geht man aber von gewöhnlichem Kochsalze aus, so erhält man durch starkes Trocknen oder Erhitzen eine trübe Lösung, indem durch das starke Trocknen oder Erhitzen die darin enthaltenen Magnesia- oder Kalksalze zersetzt und in unlösliche Verbindungen übergeführt werden.

Ueberdies sind aber auch 0,54141 Grm. gewöhnliches Kochsalz kein Aequivalent für 1 Grm. Silber.

Nach Gay-Lussac's Vorschlag soll man eine concentrirte Kochsalzlösung bereiten, einen kleinen Theil verdampfen, und den daraus erhaltenen Kochsalzrückstand wägen. Alsdann soll diese Lösung mit so viel Wasser verdünnt werden, daß 1 Liter der Flüssigkeit grade 0,54141 Grm. Kochsalz enthält.

War jene concentrirte Lösung aus gewöhnlichem Koch-

Digitized by Google

ſalze bereitet, ſo wird beim Glühen ein Theil des Rückſtandes zerſetzt, inſofern Chlormagneſium, ſchwefelſaure Magneſia und Chlorcalcium in dem Kochſalze enthalten iſt, wie dies ſtets der Fall zu ſein pflegt. Eine genaue Beſtimmung des Kochſalzgehaltes einer ſolchen Löſung iſt unmöglich (Scheik. Onderz. Deel VI, p. 132 ff.).

Pelouze folgt dem Rathe Gay-Luſſac's (Traité T. 3, p. 338).

Auf dieſe Weiſe erhält man daher eine rein illuſoriſche Zahl, welche in keiner Beziehung Werth beſitzt.

Dieſer Uebelſtand wird nicht beſeitigt, wenn man, nach Mohr, das Verfahren Liebig's einſchlägt (Ann. der Chem. u. Pharm. Bd. 85, S. 300), und von einer geſättigten Kochſalzlöſung einen Theil verdampft und glüht. Ohne Glühen kann man aber auch das gewöhnliche Kochſalz nicht waſſerfrei erhalten.

Chaudet (l'art de l'essayeur, Paris 1836, p. 89) bedient ſich gleichfalls einer geſättigten Löſung von gewöhnlichem Kochſalze. Er wägt einen beſtimmten Theil derſelben ab, und verdünnt die Löſung ſo lange mit Waſſer, bis ſie die Stärke der Normallöſung erreicht hat. Zu jener Zeit gebrauchte man eine andere Aequivalentzahl für das Silber. Während man heut zu Tage für 100 Liter Normallöſung (nicht für 100 Liter Waſſer, wie Chaudet angiebt) 5,4141 Grm. reines Kochſalz nöthig hat, finden wir dafür bei Chaudet 542,740 Grm. gewöhnliches, getrocknetes und geſchmolzenes Kochſalz angegeben. Nach ſeiner Behauptung ſchlagen 100 CC. dieſer Löſung grade 1 Grm. Silber nieder. Dieſe Zahlen ſtimmen ganz mit

Digitized by Google

den Gay-Lussac'schen überein (l. c. p. 16). Seite 224 habe ich die Zahl 0,542 für chemisch reines und trockenes Kochsalz empfohlen.

Ueber das Verfahren, die Normalkochsalzlösung zu prüfen, kann ich auf Dasjenige verweisen, was ich in dem Kapitel über das Probiren erwähnen werde. Man untersucht dieselbe bei einer Temperatur von 15° C., und fügt so lange entweder Kochsalz oder Wasser hinzu, bis 100 CC. ungefähr 1 Grm. Silber niederschlagen, und nur wenig Zehntelkochsalzlösung oder Zehntelsilberlösung erforderlich ist, um den im Vorhergehenden vielfach besprochenen neutralen Punkt zu erreichen. Absolute Genauigkeit in der Zusammensetzung der Normallösung ist durchaus keine Nothwendigkeit (S. 115). Wenn man dagegen den Gehalt derselben genau kennt, so hat man darin eine Bürgschaft mehr für die Genauigkeit der Probe. Ueberdies werden die Silberproben dadurch erleichtert, und es läßt sich eine solche Schnelligkeit in der Ausführung erreichen, die man um so höher anschlagen muß, als die Genauigkeit und Schärfe darunter nicht nur nicht leidet, sondern im Gegentheile erhöht wird.

Zehntelkochsalzlösung. Bringt man bei 15° C. genau 100 CC. der Normallösung in eine Literflasche, füllt dieselbe hierauf bis an die Marke mit destillirtem Wasser und schüttelt tüchtig um, so heißt die auf diese Weise erhaltene Flüssigkeit Zehntelkochsalzlösung. Ihr Kochsalzgehalt beträgt ein Zehntel von dem der Normallösung. 10 CC. derselben schlagen 0,01 Silber nieder, 1 CC. fällt 0,001 Silber. Wenn man den S. 244 beschriebenen Tropf-

Digitized by Google

apparat mit dieser Zehntelkochsalzlösung füllt, welcher in 1 CC. 20 Tropfen enthält, so schlägt jeder Tropfen den zwanzigsten Theil von 1 Milligr. Silber nieder.

Zehntelsilberlösung. Man wägt genau 1 Grm. reines Silber ab, löst dasselbe in 5 CC. Salpetersäure, verdünnt die Lösung mit etwas destillirtem Wasser und bringt dieselbe bei 15° C. in eine Literflasche. Das Gefäß, worin die Auflösung vorgenommen wurde, muß tüchtig mit destillirtem Wasser ausgespült, die sämmtliche Flüssigkeit in die Literflasche gebracht und die letztere mit destillirtem Wasser bis an die Marke angefüllt werden. Die ganze Flüssigkeit wird hierauf tüchtig umgeschüttelt.

Diese Lösung führt den Namen Zehntelsilberlösung, und wird in einer luftdicht verschlossenen und auswendig geschwärzten Flasche aufbewahrt. Zum Gebrauche derselben dient ein Tropfapparat von derselben Einrichtung, wie der bei der Zehntelkochsalzlösung gebräuchliche. Die Gegenwart freier Salpetersäure verhindert zum großen Theile das Schwarzwerden dieser Lösung unter dem Einflusse des Lichtes.

Drittes Kapitel.

Die Annäherungsprobe.

Die Titrirmethode, wozu die Silberprobe ganz und gar gehört, beruht darauf, daß man die Menge eines anwesenden Körpers zu ermitteln sucht und dieselbe aus dem Verbrauche einer größeren oder kleineren Quantität eines be-

Digitized by Google

ſtimmten Reagensmittels findet. — Wenn man bei der Silberprobe den Silbergehalt einer Legirung nicht ungefähr kennt, ſo bleibt nichts Anderes übrig, als genau ebenſo zu verfahren, wie bei dem Titriren ganz unbekannter Flüſſigkeiten. Man muß alsdann mit kleinen Mengen von Kochſalzlöſung anfangen, dieſelben zu der Auflöſung des Silbers in Salpeterſäure hinzuſetzen, und mit dieſem Zuſatze aufhören, wenn kein Silber mehr niedergeſchlagen wird. Die hierzu erforderliche Kochſalzmenge drückt alsdann die Menge des vorhandenen Silbers aus. Das Ganze würde dann darauf hinauslaufen, ſich dabei einer Bürette zu bedienen.

Allein man kann auf einer Bürette nicht mit ſolcher Genauigkeit ableſen, als bei einer Pipette. Dieſe Methode würde alsdann keine größere Genauigkeit gewähren, als jede gewöhnliche Maaßanalyſe. Allein hiermit begnügt man ſich bei dem hohen Werthe des Silbers nicht.

Umgekehrt kann man aber auch keine Pipette, das iſt ein beſtimmtes Maaß, für die Kochſalzlöſung anwenden, wenn man nicht ſchon mit ziemlicher Genauigkeit die zu ermittelnde Menge des Silbers kennt. Denn erſtens giebt die Pipette ſtets dieſelbe Menge Kochſalzlöſung und zweitens muß dieſe Löſung immer einen bekannten und gleichbleibenden Kochſalzgehalt beſitzen, wenn es möglich ſein ſoll, dieſelbe als Maaß zu gebrauchen.

Die Silberprobe iſt daher eigentlich Nichts weiter, als ein Ergänzen deſſen, was dem bereits bekannten Silbergehalte an vollſtändiger Genauigkeit noch fehlt. Dieſes Ergänzen geſchieht mittelſt der Zehntellöſung. Alles, was die

Digitized by Google

mit der Normallöſung angefüllte Pipette bei ihrer vollſtändigen Entleerung anzeigt, muß bereits bekannt ſein.

Wie erfährt man nun dieſes?

Wenn es ſich um Beantwortung der Frage handelt, ob der holländiſche Gulden 945±1,5 Thle. reines Silber in 1000 Thln. der Legirung enthält, ſo weiß man ſchon, daß man höchſt wahrſcheinlich unterhalb 943,5 und oberhalb 946,5 nicht zu ſuchen nöthig hat. Man bedarf in dieſem Falle der Annäherungsprobe nicht. Man wägt 943, erhoben auf 1000, das iſt alſo 1060 Milligr. Silber ab; denn es verhält ſich $943 : 1000 = 1000 : x$; $x = 1060{,}44$. Wenn nun die Normallöſung grade 1000, und die Legirung $^{945}/_{1000}$ beträgt, ſo hat man nach dem Zuſatze der Normallöſung noch Zehntellöſung nöthig. — Grade aus dieſem Grunde wägt man noch weniger ab, als der Silbergehalt im geringſten Falle beträgt (S. 118 ff.).

So verfährt man nun jedesmal, wenn man Werkſilber zu probiren hat, deſſen Silbergehalt zwiſchen einem beſtimmten Minimum und Maximum liegen muß.

Dieſes bietet in den Münzen und auf den Bank-Comptoiren eine bedeutende Erleichterung, wo das Minimum und Maximum bereits bekannt iſt. Man ſucht dort, z. B. in der Holländiſchen Münze, den Silbergehalt blos innerhalb der Grenzen von 3 Milligr. mit Genauigkeit auf. Bei anderen Silbergeräthen kann man in Ungewißheit ſein, und es fragt ſich nun, wie man durch eine vorläufige Probe erfahren kann, wieviel von der Legirung für die Probe abgewogen werden muß, um mit der gewöhnlichen Pipette und der gewöhnlichen Normallöſung arbeiten zu können.

Digitized by Google

Nach Karmarsch (Erdmann's Journ. f. pr. Chem., Bd. 43, S. 191) läßt sich der Kupfer- und Silbergehalt von Legirungen sehr annähernd aus dem spec. Gewichte derselben bestimmen, vorausgesetzt, daß die Legirung gleichmäßig, und demnach gepreßt oder gehämmert ist. Das spec. Gewicht des gehämmerten Silbers ist, nach Karmarsch, 10,482, nach G. Rose, 10,5665; das des geschmolzenen Silbers ist 10,505, nach Pelouze, 10,4745, und im Maximum 10,542.

Das spec. Gewicht des unter einer Decke von Kochsalz geschmolzenen Kupfers beträgt 8,921, das des Kupferdrahtes oder des gehämmerten Kupfers 8,952.

Hat man nun das spec. Gewicht einer aus Kupfer und Silber bestehenden Legirung bestimmt, so zieht man von der gefundenen Zahl 8,814 ab, hängt zwei Nullen an den Rest und dividirt die so erhaltene Zahl durch 579.

Es sei z. B. das spec. Gewicht einer aus Silber und Kupfer bestehenden Legirung = 9,648 gefunden, so hat man 9,648—8,814=0,834; demnach: $\frac{83400}{579}=144$.

Karmarsch rechnet nach Lothen und Grän, 18 Grän =1 Loth. Theilen wir nun die 144 durch 18, oder die Anzahl der Grän durch 1 Loth, so erhalten wir die Zahl 8. Da nun sein Feinsilber 16löthig ist, so besteht die Legirung, deren spec. Gew. 9,648 ist, aus 500 Thln. Kupfer und 500 Thln. Silber. Er giebt an, daß man auf diese Weise, verglichen mit dem Resultate einer Analyse der Legirung, einen Fehler von 2,26 Grän, also von $\frac{16.18}{2,26}=\frac{1}{127}$

Digitized by Google

begeht. — Unter 66 Proben war der gefundene Feingehalt 7 mal in Uebereinſtimmung mit der Berechnung, 25 mal bei der Probe zu hoch, 34 mal zu niedrig, und wie bereits erwähnt, betrug die höchſte Differenz $^1/_{127}$.

Wie wir ſehen, läßt ſich gegen dieſe vorläufige Probe Nichts einwenden.

Man weiß indeſſen ſehr gut, daß das ſpec. Gewicht einer Legirung nicht im Verhältniſſe zu ihrer Zuſammenſetzung ſteht. Das angeführte Beiſpiel der Legirung aus 500 Silber und 500 Kupfer, deren ſpec. Gewicht 9,648 iſt, kann uns dies lehren. Nehmen wir die Hälfte des Unterſchieds der ſpec. Gewichte von Silber und Kupfer, $10{,}482 - 8{,}952 = 1{,}530$. $^1/_2 = 0{,}765$ und addiren dieſe Zahl zu 8,952 oder ſubtrahiren dieſelbe von 10,482, ſo erhalten wir die Zahl 9,717, eine Zahl, welche größer iſt, als das gefundene ſpec. Gewicht 9,648. — Es findet alſo bei dem Legiren von Silber und Kupfer eine Zuſammenziehung ſtatt.

Bei Weitem erſprießlicher iſt die Anwendung des Probirſteins. Ich habe jedoch keinerlei Uebung in dieſer Hinſicht und kann mir daher über die hiermit zu erzielende Genauigkeit kein Urtheil erlauben. Männer, welche darin Erfahrung beſitzen, verſichern indeſſen, daß ſie mit dem Probirſteine auf $^5/_{1000}$ genau zu probiren im Stande ſind. Es iſt ein großer Vortheil, wenn man es ſo weit gebracht hat. Allein dieſer ſcharfe Blick iſt nicht Jedem vergönnt, und ich will die Schwierigkeiten einer vorläufigen Probe nicht damit umgehen, daß ich auf ein Verfahren hinweiſe, welches weder mir noch Anderen ſolche genaue Reſultate gewährt.

Digitized by Google

Chaudet (l. c. p. 192) hat die Farbenverschiedenheit der Lösungen von Legirungen, welche aus Kupfer und Silber bestehen, aufgegriffen. Er bereitet sich Auflösungen bekannter Mengen von Kupfer und Silber (was thut hier das Silber?), verdünnt dieselben mit einer constanten Menge Wasser und hebt sie auf zur Vergleichung mit Lösungen der zu untersuchenden Legirungen von gleicher Verdünnung. Er behauptet, auf diese Weise den Feingehalt auf $^{10}/_{1000}$ genau schätzen zu können. — Dieses Verfahren läuft fast auf die Jaquelain'sche Methode der Kupferbestimmung hinaus (Verslagen en mededeelingen van de Kon. Acad. van Wet., Deel V, p. 173). — Ein auf $^{10}/_{1000}$ genaues Resultat ist indessen für eine Annäherungsprobe nicht brauchbar.

Alle diese, sowie noch viele andere Methoden sind unbrauchbar geworden, seitdem man sich des Titrirverfahrens mit Vortheil hat bedienen gelernt. Wer sich nur einigermaaßen damit vertraut gemacht hat, dem wird es in Zukunft nicht einfallen, den Silbergehalt einer Legirung annäherungsweise selbst durch Cupellation zu bestimmen, da diese Annäherungsprobe auf maaßanalytischem Wege gar keine Zeit mehr in Anspruch nimmt, und ungemein Viel zur Genauigkeit der Schlußprobe, im Vergleich mit dem Probiren durch Cupellation, beiträgt.

Man verfährt in folgender Weise. In eine in Fünftel CC. getheilte Quetschhahnbürette mit gut befestigter Ausflußröhre bringt man 50 CC. Normallösung. Hierauf wägt man soviel von der Legirung ab, daß man darin nicht mehr, als höchstens ½ Grm. Silber hat. Weiß man gar Nichts über den Gehalt, so wägt man ½ Grm. Legirung

Digitized by Google

ab. Die abgewogene Menge wird in 3 CC. Salpeterſäure und zwar in einer Flaſche aufgelöſt, welche halb ſo groß als die Probirflaſche iſt. Dieſe Flaſche braucht nicht gegen das Licht geſchützt zu werden, denn man hat hierbei nicht nöthig, die Färbung des Chlorſilbers zu vermeiden.

Nachdem man den Stand der Normallöſung in der Bürette genau notirt hat, läßt man den Inhalt derſelben tropfen- oder CC-weiſe ausfließen, je nach dem vermuthlichen Silbergehalte, und ſchüttelt die Flaſche jedesmal um. Wenn die Flüſſigkeit augenblicklich klar wird, ſo kann man unmittelbar nachher wieder etwas Normallöſung hinzufließen laſſen. Man ſetzt auf einmal entweder Tropfen oder CC. zu, und wenn man weiß, daß der Silbergehalt höher iſt, auch 10 bis 15 CC. auf einmal. Wenn man ſich dem Ende zu nähern glaubt, ſo läßt man einige Tropfen hinzufließen. Aus der Stärke des Niederſchlages läßt ſich erkennen, wieviel Normallöſung man das nächſte Mal auf einmal zuſetzen darf. So fährt man unter jedesmaligem Umſchütteln fort, und wird ſtets vorſichtiger im Hinzufügen von Normallöſung, bis man zuletzt nur einen Tropfen nach dem andern hinzugiebt. Der letzte Tropfen, welcher noch einen Niederſchlag hervorbringt, liefert eine deutlich erkennbare Fällung. Glaubt man ſich dieſem Punkte zu nähern, ſo lieſt man jedesmal den Stand der Normallöſung in der Bürette ab. Der Tropfen, welcher keinen Niederſchlag mehr erzeugt, wird nicht mehr gerechnet. Da man nun noch $\frac{1}{10}$ CC. ableſen kann, und da jeder $\frac{1}{10}$ CC. $\frac{1}{2}$ Milligr. Silber ausdrückt, ſo kann man auf dieſe Weiſe auf $\frac{1}{1000}$ genau arbeiten.

Digitized by Google

Herr Vlaanderen gab mir drei unbekannte Mengen Silber; mir war weiter Nichts bekannt, als daß das Gewicht nicht über 500 Milligr. betrug. — Er hatte dieselben in Salpetersäure aufgelöst, so daß mir alles Weitere unbekannt war. Ich mußte also darauf gefaßt sein, von 1 bis 500 Milligr. Silber niederschlagen zu müssen.

Auf die beschriebene Weise erhielt ich mit der Bürette folgende Resultate.

	Gefunden: reines Silber.	Gegeben: reines Silber.
1	0,423 Grm.	0,4232 Grm.
2	0,351 „	0,35103 „
3	0,4535 „	0,45395 „

Die Differenzen betragen, in Milligrammen ausgedrückt, 0,2, 0,03 und 0,45. Die Probe geht rasch von statten; man braucht die Flasche nur ganz zuletzt umzuschütteln. Vorher genügt es schon, die Flüssigkeit in rotirende Bewegung zu versetzen, um jedesmal zu dem Zusatze einer neuen Menge Normallösung übergehen zu können.

Wie man also sieht, ist, wenn man die Genauigkeit nicht weiter als bis zu ½ Tausendstel treiben will, das gewöhnliche Titrirverfahren vollständig ausreichend. Allein dazu empfehle ich dasselbe durchaus nicht. Ich rühme es nur als eine vorzügliche Annäherungsprobe, deren sich Jedermann stets bedienen wird, der dieselbe einmal richtig ausgeführt hat.

Man kann sich die Ausführung dadurch noch erleichtern, wenn man wenigstens mit halben oder ganzen CC. Normallösung titrirt, und über die Grenze hinaus niederschlägt,

Digitized by Google

und dann nachher mit Tropfen einer Normalſilberlöſung zurücktitrirt. Zur Bereitung der letzteren nimmt man auf 1 Liter Waſſer 10 Grm. Silber, und trägt Sorge, daß jeder Tropfen genau $^1/_{20}$ CC. enthalte.

Mohr (Titrirmethode, 2. Abtheilg. S. 54) empfiehlt folgendes Verfahren für die Schlußprobe, dem ich indeſſen keinen höheren Werth als den einer vorläufigen Probe zuerkennen kann. Man löſt hiernach die gewogene Legirung in ſehr wenig Salpeterſäure auf, und ſetzt einen Ueberſchuß von Normallöſung hinzu, doch ſo, daß die Menge derſelben genau bekannt iſt. Man erhitzt das Ganze zum Kochen und bringt abſolut chlorfreies kohlenſaures Natron hinzu. Unter fortwährendem Kochen wird alsdann das Kupferoxyd niedergeſchlagen. Man muß nur dafür ſorgen, daß dieſe Fällung vollſtändig ſei. — Hierauf bringt man die ganze Maſſe in ein Meßgefäß, welches man mit Waſſer bis zu einem beſtimmten Volumen anfüllt, und nimmt, nachdem ſich der Niederſchlag vollkommen abgeſetzt hat, eine bekannte Menge der klaren Flüſſigkeit mit der Pipette hinweg. — Dieſer enthält nunmehr ſalpeterſaures Natron, kohlenſaures Natron und das überſchüſſige Kochſalz. Zu dieſer Flüſſigkeit ſetzt Mohr chromſaures Kali und tröpfelt nun ſo lange eine neutrale Löſung von ſalpeterſaurem Silberoxyd hinzu, bis ſich Spuren von chromſaurem Silberoxyd zeigen. Man zieht alsdann die Menge des verbrauchten Silbers von derjenigen der Legirung ab, nachdem man erſtere auf die ganze Flüſſigkeitsmenge berechnet hat.

Mohr fand auf dieſe Weiſe für einen engliſchen Schilling in drei Proben 916 — 916 — 917,5 Tauſendſtel Feinſilber.

Digitized by Google

Das letzte Resultat ist ein hinreichender Beweis dafür, daß dieses Verfahren für die Schlußprobe nicht zu gebrauchen ist; für eine vorläufige Probe aber ist dieselbe zu umständlich. Ich darf jedoch nicht unterlassen, daran zu erinnern, daß die Differenz zwischen den beiden ersten Proben und der dritten möglicherweise zum Theile durch die Liquation bedingt sein kann. Wenn Mohr bei der dritten Probe nur ein Stück aus der Mitte des Barrens hatte (S. 156), so mußte er nothwendig einen höheren Feingehalt finden.

Herr Bernelot Moens hat in dem Laboratorium zu Utrecht blos mittelst einer Bürette und einer Normallösung eine Menge Silbermünzen probirt, und dabei mit 0,5 Grm. der Legirungen Resultate erzielt, welche größtentheils bis auf das Milligr. übereinstimmen. Würde er demnach 1 Grm. Legirung zu jeder Probe verwendet haben, so wäre eine Genauigkeit von ½ Milligr. erreicht worden. Die Fortschritte, welche das Titrirverfahren in den letzten Jahren, besonders durch die unermüdlichen Forschungen von Mohr gemacht hat, machen es möglich, auch bei dem Probiren des Silbers eine größere Genauigkeit zu erreichen. Indessen kann ich die Ansicht von Mohr (l. c. S. 55) nicht theilen, daß man darauf bedacht sein müsse, das Umschütteln bei dem Probiren zu umgehen, und die äußerste Grenze bei der Silberbestimmung durch eine charakteristische Reaction zu ermitteln. Vorerst kennen wir noch kein schärferes Erkennungsmittel, als den so deutlich sprechenden Niederschlag des weißen Chlorsilbers in der klaren Flüssigkeit. Dann wäre aber auch zweitens zu ermitteln, auf welchem Punkte ein Reagens, wie z. B. das chromsaure Kali, anfängt, sich

Digitized by Google

geltend zu machen; ob auf dem neutralen Punkte, oder an der Grenze des mit Kochſalz erhaltenen Niederſchlages, oder über dieſe Grenze hinaus und um wie viel darüber hinaus? Dies Alles iſt noch ganz und gar unbekannt.

Die Silberprobe darf auch, meines Erachtens, nicht mit dem gewöhnlichen Titrirverfahren in Uebereinſtimmung gebracht werden; vielmehr muß das Beſtreben der Wiſſenſchaft darauf gerichtet ſein, umgekehrt die gewöhnliche Titrirmethode mit allen Vorzügen der Silberprobe in Einklang zu bringen. Die Silberprobe iſt dem gewöhnlichen Titrirverfahren um Vieles vorausgeeilt, und es würde ein Rückſchritt ſein, wenn man dieſelbe ihrem weſentlichen und hohen Standpunkte entrücken wollte, auf welchem ſie als das vollendete Vorbild deſſen daſteht, was die Titrirmethode einmal werden kann und werden muß.

Viertes Kapitel.

Das Probiren.

Das Silber wird abgewogen und in die Probirflaſche gebracht. Bei Anwendung von 1 Grm. Silber ſetzt man mittelſt einer Pipette 5 CC. Salpeterſäure hinzu. Hat man dagegen ſo viel von einer Legirung abgewogen, daß man darin ebenfalls 1 Grm. Silber annehmen kann, ſo erhöht man den Zuſatz der Salpeterſäure auf 6 bis 7 CC. Im Allgemeinen muß man eine zur Auflöſung hinreichende Menge Salpeterſäure anwenden. Man ſtellt die Flaſche

Digitized by Google

meiſtens in ein Waſſerbad und erwärmt dieſes. Ich ziehe ein kleines Sandbad vor, welches durch eine oder zwei Spirituslampen gelinde erwärmt wird, weil in dieſem Falle blos der Boden der Flaſchen mit dem erwärmenden Mittel in Berührung iſt. Der daran hängende Sand kann leicht entfernt werden, während von dem Waſſer des Waſſerbades leicht etwas an den Flaſchen ſitzen bleibt, wodurch die helle Beſchaffenheit des Glaſes etwas vermindert werden kann.

Die Flaſchen dürfen auf dem Waſſer- oder Sandbade nicht in verticaler Richtung ſtehen, ſondern müſſen eine etwas geneigte Stellung erhalten. Es findet nämlich bei dem Auflöſen des Metalles eine heftige Gasentwickelung ſtatt, und wenn man auch nicht annehmen kann, daß hierdurch eine größere Menge der Löſung aus dem Halſe geſchleudert werden könnte, ſo beugt man doch durch eine ſchräge Stellung der Flaſche dem Herausgeſchleudertwerden ſelbſt der geringſten Menge vor. Die Silberlöſung ſpritzt oft bis zu einer beträchtlichen Höhe empor, und bei einer verticalen Stellung der Flaſche geſchieht es nicht ſelten, daß man ſelbſt an denjenigen Theilen des Halſes Spuren von Silberlöſung findet, von welchen man nicht behaupten kann, daß ſie zu dem Innern der Flaſche gehören.

Wenn das Metall vollſtändig aufgelöſt iſt, ſo läßt man die Flaſche in dem Waſſer- oder auf dem Sandbade ſtehen, und bläſt, wenn man will, vorſichtig einen gelinden Luftſtrom hinein. Hierzu bedient man ſich eines Blaſebalges mit umgebogener Glasröhre, welche bis etwas unterhalb des Halſes in die Flaſche eingeführt wird. Nachdem man vermittelſt dieſes Inſtrumentes die ſalpetrigen Dämpfe entfernt

Digitized by Google

hat, läßt man die Flasche noch einige Augenblicke stehen, damit die etwa noch in der Flüssigkeit enthaltene salpetrige Säure ausgetrieben werden kann, und bläst dann abermals vorsichtig einen schwachen Luftstrom ein. Dieses Blasen ist eigentlich überflüssig; denn wenn man die Flaschen nur kurze Zeit in dem Wasser- oder auf dem Sandbade stehen läßt, so entweichen die salpetrigen Dämpfe gleichfalls. Und wenn selbst ein Theil derselben in der Flüssigkeit zurückbleiben sollte, so hat die salpetrige Säure ebenso wenig wie die Salpetersäure auf das Resultat der Probe einen nachtheiligen Einfluß.

Die Flasche wird nun auf eine hölzerne Unterlage gestellt und, nachdem sie sich hinreichend abgekühlt hat, in einen Trog mit hellem Wasser gebracht, welcher sämmtliche auf einmal in Arbeit genommene Flaschen zu gleicher Zeit aufnimmt. Das Wasser muß die Temperatur der umgebenden Luft besitzen, welche zugleich auch die Temperatur der Normallösung ist.

Nachdem die Flasche diese Temperatur genau angenommen hat, wird sie sorgfältig gereinigt und in die Metallhülse gebracht, aus welcher man sie erst nach beendigter Probe wieder herausnimmt (S. 23).

Die 100 CC.-Pipette wird mit der Normalkochsalzlösung gefüllt (S. 251) und nach der dort angegebenen Art und Weise behandelt, worauf man den Inhalt in die Probirflasche mit der Silberlösung ausfließen läßt.

Wenn dieses geschehen ist, wird die Flasche mit dem nach Gay-Lussac vorher mit Wasser befeuchteten Stöpsel verschlossen, mit der schwarzen Kapsel bedeckt (S. 23), und

Digitized by Google

sogleich tüchtig geschüttelt, bis sich das Chlorsilber abgesetzt hat, und die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist. Unter keiner Bedingung darf man eine Flasche jemals länger stehen lassen, ehe sie geschüttelt wird, als unumgänglich nöthig ist. Das Klarbleiben der Flüssigkeit wird sehr erschwert, wenn man eine Flasche längere Zeit sich selbst überlassen hat und hierauf wiederum einen Niederschlag darin hervorruft. Es ist, als ob die Flocken des Chlorsilbers durch eine längere Berührung mit einander am Boden der Flasche härter würden.

Hat man nun reines Silber und hatte man davon 1002 Milligr. für die Probe abgewogen, so bleiben noch 2 Milligr. zu fällen übrig. Ich setze dabei voraus, daß man die Methode befolgt, wonach man bis an die Grenze eines sichtbaren Niederschlages titrirt, und daß der Inhalt der Pipette 1000 Milligr. Silber niedergeschlagen hat.

Unmittelbar darauf nimmt man den Stöpsel von der Flasche und reibt denselben bis zur Spitze an dem Hals der Flasche ab, um das daranhängende Chlorsilber, sowie die Flüssigkeitstheilchen davon zu entfernen. Hierauf verschließt man die Flasche abermals mit dem Stöpsel, kehrt dieselbe einige Male um und reinigt Stöpsel und Hals auf dieselbe Weise von daran hängendem Chlorsilber. Alsdann dreht man die in schräger Stellung befindliche Flasche einmal um ihre Are, um alles an den obersten Wandungen befindliche Chlorsilber herunterzuspülen, und läßt dann die Flasche einige Augenblicke ruhig stehen, damit sich der Niederschlag vollständig absetzen kann. Während dieser ganzen Operation bleibt die Flasche in der Hülse stehen.

Digitized by Google

Hierauf verſetzt man an einem vor dem hellen Tageslichte geſchützten Orte die Flaſche, deren Stöpſel in ein Glasgefäßchen gelegt wird, mit Tropfen der Zehntelkochſalzlöſung. Nehmen wir an, wir wüßten nicht, daß grade 1002 Milligr. Feinſilber zur Unterſuchung verwendet ſeien, ſondern daß wir zu ſuchen genöthigt wären, ſo ſetzen wir 2 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung = $^1/_{10}$ CC. hinzu, welche genau $^1/_{10}$ Milligr. Silber entſprechen. Man läßt dieſe Tropfen leiſe gegen den unterſten Theil des Halſes der ſchiefgehaltenen Flaſche auffallen. Läßt man die Tropfen von oben an dem Halſe hinunterfließen, ſo würde man einen größern Theil dieſes Halſes, der wieder raſch mit dem Stöpſel verſchloſſen werden ſoll, mit Kochſalzlöſung benetzen, wodurch alsdann ein Theil der letzteren für die Probe unwirkſam gemacht wird. Der kegelförmige und in eine ſtumpfe Spitze auslaufende Stöpſel erleichtert das Abfließen der noch an dem Halſe hängenden Kochſalztheilchen, die nun zwar hier oben nicht wirken können, aber ſogleich beim Schütteln von der Flüſſigkeit aufgenommen werden. — Flaſchen mit Hälſen von gewöhnlicher Geſtalt und mit ſtumpfem Stöpſel ſind untauglich für die Silberprobe.

Fig. 21.

Nachdem der Niederſchlag in der Flaſche ſich ruhig zu Boden geſetzt hat, hebt man die letztere kurze Zeit aus der

Digitized by Google

Hülse, aus welcher dieselbe während der ganzen Operation keinen Augenblick ganz entfernt wurde. Man hat alsdann den Blick vor allen Dingen auf denjenigen Theil der Flaschenwandung zu richten, an welchem die Kochsalztropfen heruntergeflossen sind.

Es kommt ein Niederschlag zum Vorschein, welcher uns lehrt, daß die Grenze noch nicht erreicht ist. Dies läßt sich aus der Beschaffenheit des Niederschlages bei einiger Erfahrung leicht unterscheiden. Die Flasche wird geschüttelt, bis die Flüssigkeit hell geworden ist, und nachher wieder genau so verfahren, wie so eben erwähnt wurde. Hierauf giebt man 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung in die Flasche. Ein neuer Niederschlag lehrt uns, daß wir noch einigermaaßen von dem Ende entfernt sind. Erzeugt ein abermaliger Zusatz von 10 Tropfen einen reichlichen Niederschlag, so ist dies ein Zeichen, daß man unbedenklich noch mehr zusetzen darf. Man setzt daher, ohne vorheriges Schütteln, weitere 10 Tropfen zu und schüttelt alsdann um, wobei sich die Flasche fortwährend in der Hülse befinden muß. Wir haben nun bis jetzt $2+5+10+10=27$ Tropfen zugesetzt. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, setzt man weitere 5 Tropfen hinzu. Es entsteht wieder ein Niederschlag; man schüttelt um und setzt wieder 5 Tropfen hinzu. Nun zeigt sich eine bedeutende Verminderung des Niederschlages. Man schüttelt aufs Neue, bis die Flüssigkeit so klar wie möglich geworden ist. — Es sind bis jetzt zugesetzt $27+5+5=37$ Tropfen. Man setzt abermals 2 Tropfen hinzu; es entsteht ein Niederschlag; 2 weitere Tropfen erzeugen noch eine

Digitized by Google

Spur eines Niederschlages; noch 2 Tropfen und es entsteht keine Spur einer Fällung mehr.

Im Ganzen hat man nun 43 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung verbraucht. Die beiden letzten Tropfen haben jedoch keinen Niederschlag mehr bewirkt, und müssen daher in Abzug gebracht werden. Es bleiben somit 41 Tropfen übrig. — Von den zwei vorletzten Tropfen kann man nicht mit Sicherheit wissen, ob sie noch beide zur Fällung nöthig waren. Ein geübtes Auge vermag jedoch noch zu unterscheiden, ob beide oder ob nur noch *ein* Tropfen zur Fällung verwendet wurde. Sehen wir von dieser Fertigkeit im Unterscheiden ab, und nehmen die Hälfte, also *einen* Tropfen, an, so reducirt sich der wirkliche Verbrauch auf 41 — 1 = 40 Tropfen. Und wir finden demnach für die abgewogene Menge Silber:

100 CC. Normallösung = 1000 Milligr.
2 „ Zehntellösung = 2 „
1002 Milligr.

Dieses mit der abgewogenen Menge vollkommen übereinstimmende Resultat ist kein illusorisches Resultat; allein trotzdem würde man die Unwahrheit reden, wenn man behaupten wollte, mit absoluter Genauigkeit probiren zu können.

Die Genauigkeit des Resultats hängt von der Beobachtung aller für die Probe erforderlichen Vorsichtsmaaßregeln ab; diese sind aber sämmtlich, ohne Ausnahme, sehr einfach. Das einzige Kunststück, worauf es ankommt, ist, richtig zu sehen und zu beobachten, und ferner einen passenden Ort zu suchen, um die oberste Schichte der Flüssigkeit, worin der Niederschlag suspendirt ist, mit aller Schärfe

Digitized by Google

beobachten zu können. Am beſten ſieht man nach dem oberen Rande eines ſchwarzen Brettes, welches ein Fenſter von unten her bedeckt.

In den erſten Theil dieſer Abhandlung, S. 93, habe ich ein Kapitel aufgenommen: Das Ende der Analyſe, worin in der Kürze drei Methoden angeführt ſind, um den Endpunkt der Probe zu treffen. Bei dem ſoeben erwähnten Beiſpiele habe ich die zweite dieſer Methoden angeführt, um einige eigenthümliche Erſcheinungen zur Sprache zu bringen, welchen man dabei in der Praxis begegnet. Ich habe dabei zugleich gezeigt, welcher Genauigkeit dieſelbe fähig iſt, ohne darum behaupten zu wollen, daß ſie in jedem Falle die äußerſte Genauigkeit gewährt. Ich muß an dieſer Stelle noch bei jeder dieſer Methoden aus einem praktiſchen Geſichtspunkte verweilen, und dieſelben einer Vergleichung untereinander unterwerfen.

Erſte Methode. Man ſchlägt das Silber ſo lange mit Kochſalz nieder, bis man einen Niederſchlag beobachtet, der erfahrungsmäßig der letzte ſein muß (Beſtätigungs-Niederſchlag). Um dieſen Niederſchlag beobachten zu können, muß man zuletzt die Zehntelkochſalzlöſung tropfenweiſe zuſetzen, die Flaſche eine Zeit lang ruhig ſtehen laſſen und dieſelbe einmal etwas hart flach auf den Boden aufſtoßen. Alsdann muß man über die untere Fläche des Flüſſigkeitsſpiegels hinſehen, und darf nicht vergeſſen, die Stelle der Flaſche dem Auge zuzuwenden, über welche die letzten Tropfen der Zehntellöſung hinabgefloſſen ſind. Denn hier zeigt ſich der Niederſchlag am ſtärkſten, weil die Tropfen, welche man an der innern Fläche des Halſes hat hinab-

Digitized by Google

fließen lassen, nur langsam und allmälig unten hin gelangen.

Entweder bringt man nach dieser Methode die ganze Menge der verbrauchten Kochsalzlösung als wirksam in Rechnung, oder man zieht einen Theil der zuletzt zugesetzten Menge ab, jenachdem der Bestätigungs-Niederschlag schwächer oder stärker ist. Es wird dabei unterstellt, daß die Normallösung ebenfalls nach dieser Methode bereitet ist.

In Betreff dieser Methode stößt man auf Bedenklichkeiten, die sehr schwer in die Wagschale fallen, wenn es sich um Genauigkeit handelt. Sobald nämlich der neutrale Punkt erreicht ist (S. 46), kann man z. B. bei einer Temperatur von 15 bis 17° C., und bei Anwendung von je 2 Tropfen, fünfmal hinter einander einen Niederschlag erhalten, welchen selbst die erfahrensten Praktiker jedesmal für einen sogenannten Bestätigungs-Niederschlag halten können. Der einzige Unterschied dabei ist, daß die nachfolgenden schwächer sind, als die vorhergehenden; dagegen kann man das charakteristische Merkmal dieses Niederschlages, jene eigenthümlich gebogene Beschaffenheit der unteren Fläche desselben, mit einer hellen Flüssigkeitsschichte darunter, welche selbst heller ist, als die im Uebrigen klare Flüssigkeit, durch fünfmaliges Zusetzen von je 2 Tropfen, bei einer Temperatur von 15 bis 17° C., fünfmal hintereinander erhalten.

Bei dem Probiren mit ganzen oder halben CC. bemerkt man dieses Alles nicht, wer dagegen mit je einem oder zwei Tropfen titrirt, wird das Gesagte vollkommen bestätigt finden.

Wenn man, nachdem der neutrale Punkt erreicht ist,

Digitized by Google

noch zwei Tropfen hinzufügt, und damit die Probe beendigt hat, so hat man bei 15 bis 17°C. den letzten Niederschlag noch nicht beobachtet, trotzdem, daß man den Bestätigungs-Niederschlag wahrgenommen hat, d. h. den charakteristischen Niederschlag, dessen ich bereits S. 40 in der Anmerkung erwähnte. Es sind alsdann noch 0,4 Milligr. Silber in Lösung, und können gefällt werden.

Titrirt man mit je 4 Tropfen Zehntellösung, so findet man, daß man, nach Erreichung des neutralen Punktes, außer diesen 4 Tropfen, welche einen sogenannten Bestätigungs-Niederschlag erzeugt haben, den man für den letzten zu halten pflegt, doch noch 6 weitere Tropfen verwenden kann, um das Silber vollständig auszufällen.

Wenn man daher nach der ersten Methode arbeitet, darf man die Probe keineswegs für beendigt halten, sobald man einen Bestätigungs-Niederschlag wahrnimmt, sondern dann erst, wenn man den letzten möglichen Niederschlag beobachtet. Denn wie wir in dem Vorhergehenden gesehen haben, sind mehrere solcher Bestätigungs-Niederschläge möglich, und beträgt ihre Zahl, wenn man mit je 2 Tropfen probirt, bei 15 bis 17°C. nicht weniger als fünf.

Die erste Methode gewährt demnach bei großer Weitläufigkeit doch nur eine geringere Genauigkeit.

Der eigenthümliche Charakter des sogenannten Bestätigungs-Niederschlages wird dadurch bedingt, daß das durch das Kochsalz gefällte Chlorsilber aus der Lösung in salpetersaurem Natron ausgestoßen (S. 40, Anmerkung) und nicht auf gewöhnlichem Wege gefälltes Chlorsilber

Digitized by Google

ist *). Dieses läßt sich leicht beobachten, wenn man z. B. mit der Normalkochsalzlösung sicher und genau 1 Milligr. Silber auf einmal zu wenig niederschlägt, und dann mit je 2 Tropfen Zehntellösung weiter titrirt. Die ersten fünfmal 2 Tropfen geben einen weißen gewöhnlichen Chlorsilberniederschlag, welcher allmälig schwächer und schwächer wird, so daß ein geübter Probirer glauben könnte, sich dem Ende zu nähern. Allein wenn man nun, nach Zusatz von 10 Tropfen und Erreichung des neutralen Punktes, von Neuem 2 Tropfen zusetzt, so beobachtet man mit einem Male einen andern und stärkeren Niederschlag, welcher auf Zusatz von je 2 weiteren Tropfen Zehntelkochsalzlösung nun wieder schwächer wird, mehr Zeit erfordert zu seiner Entstehung, und bei 15 bis 17° C. mit dem Zusatz des 19ten und 20sten Tropfens sein Ende erreicht.

Wenn das eigenthümliche Aussehen dieses Bestätigungs-Niederschlages durch das aus seiner Lösung in salpetersaurem Natron ausgeschiedene Chlorsilber bedingt wird, so ist die unter dem Niederschlage entstehende helle Flüssigkeitsschichte die Folge einer wieder stattgefundenen partiellen Auflösung

*) Ich will damit keineswegs verstanden haben, daß es eine dritte Art von Chlorsilber sei, welche sich so scharf von dem wohlbekannten flockigen Chlorsilberniederschlage unterscheidet, als die Fällung, deren ich in der Anmerkung S. 40 und 211 bei dem Quecksilber erwähnte. Krystallinisch ist dieses Chlorsilber keineswegs, wie der letztere Niederschlag; ebenso wenig ist dasselbe aber grau; es bildet vielmehr einen weißen, äußerst fein vertheilten Niederschlag, und gleicht daher dem aus einer gewöhnlichen Silberlösung gefällten Chlorsilber keineswegs. Auf der andern Seite wird man diesen Niederschlag aber auch nicht mit jener Fällung von fein vertheiltem Chlorsilber verwechseln, welche man im ersten Augenblicke jedesmal erhält, wenn man nur einmal gelernt hat, beide von einander zu unterscheiden.

Digitized by Google

des Chlorsilbers in dem salpetersauren Natron. Man beobachtet die Entstehung dieser hellen Schichte bei 15 bis 17° C. besonders nach dem Zusatze des 11ten und 12ten Tropfens; je mehr man sich aber dem 19ten und 20sten Tropfen nähert, desto mehr verschwindet sie und zeigt sich nach Erreichung dieses letzten Punktes gar nicht mehr.

Arbeitet man nur mit Normallösung, wie z. B. bei den S. 304 erwähnten Proben, so zeigt der letzte Tropfen, welcher noch einen Niederschlag hervorbringt, auch hier ganz den Charakter eines Bestätigungs-Niederschlages.

Ich kann die erste Methode in keiner Hinsicht vertheidigen, wenn es sich um die möglichste Erreichung großer Genauigkeit handelt.

Schon wegen des Schätzens des Werthes eines letzten Niederschlages bei der übereinstimmenden Beschaffenheit der letzten Niederschläge über und unter dem neutralen Punkte muß diese Methode als eine rohe bezeichnet werden.

Zweite Methode. Dieselbe hat mich in Beziehung auf Genauigkeit vollkommen befriedigt; aber hierzu ist die Erfüllung der beiden Bedingungen unerläßlich, daß erstens die Probirflaschen dieselbe Temperatur besitzen, und daß man zweitens gegen das Ende der Probe mit höchstens je 2 oder 1 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung arbeitet.

Gesetzt, man habe bei 2 Tropfen der Zehntelkochsalzlösung noch eine Spur eines Niederschlages bemerkt, ohne sich weiter um dessen Beschaffenheit zu kümmern, und beobachtet nun, nachdem man zwei weitere Tropfen Zehntellösung hinzugefügt und die Flasche nach einiger Zeit etwas hart aber flach niedergestellt hat, Nichts mehr, so zieht man

Digitized by Google

ohne Weiteres die letzten 2 Tropfen, sowie einen der beiden vorletzten Tropfen ab. Man kann auf diese Weise höchstens einen Fehler von $\frac{1}{20}$ CC., das ist gleichbedeutend mit $\frac{1}{20}$ Milligr. Silber, machen. Eine größere Genauigkeit zu verlangen, ist übertrieben; um diese aber zu erreichen, bedarf es blos eines geringen Zeitaufwandes.

Im Allgemeinen ist man weit davon entfernt, eine solche Genauigkeit anzustreben; auch will ich mich hier nicht darauf einlassen, wie weit man in dieser Beziehung gehen kann und muß, sondern nur erwähnen, daß man im Allgemeinen nicht auf große Genauigkeit bedacht ist. Pelouze, welcher Vorsitzender der französischen Münzcommission ist, theilt in seinem, mit Frémy gemeinschaftlich herausgegebenen Traité de Chimie, 2. édit., T. 3, p. 341, die Methode mit, welche man in der Münze zu Paris anzuwenden pflegt. Es ist dieselbe, welche auch Cahours, gleichfalls Beamter der Münze zu Paris, in seinen Leçons de Chimie erwähnt. Man fällt hiernach zuerst mit 100 CC. der Normalkochsalzlösung, und setzt hierauf mittelst einer kleinen Pipette, welche auf einmal 1 CC. entleert, 1 CC. Zehntelkochsalzlösung hinzu. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so setzt man nochmals 1 CC. Zehntellösung hinzu. Erzeugt dieser letzte Zusatz keine Fällung mehr, so berücksichtigt man den letzten CC. nicht und bringt von dem vorletzten nur die Hälfte in Rechnung. Man nimmt alsdann an, man habe 1000,5 Silber, insofern die nach derselben Methode dargestellte Normallösung in 100 CC. genau 1000 Thle. Silber niederschlägt.

Bequem und einfach ist dieses Verfahren allerdings,

Digitized by Google

allein auf Genauigkeit kann es keinen Anſpruch machen. Daß man den letzten CC. nicht in Rechnung bringt, iſt ganz recht; allein auf welchen Grund hin nimmt man von dem vorletzten CC. nur die Hälfte? Es iſt möglich, daß nur $^1/_{10}$ deſſelben noch gewirkt hat, aber ebenſo gut kann auch der ganze CC. noch nöthig geweſen ſein.

Indeſſen kann auch hierbei die Uebung Viel thun. Man darf dann nicht die Hälfte des vorletzten CC. nehmen, ſondern man muß nach der Intenſität des Niederſchlages auf $^1/_4$, $^1/_2$, $^3/_4$ oder 1 CC. abſchätzen, was keineswegs unmöglich iſt. Dann probirt man annähernd auf $^1/_4$ Tauſendſtel.

Allein ein Schätzen kann ich bei dem Probiren nicht empfehlen.

Chaudet (l. c. p. 99) hat nicht genauer gearbeitet; ebenſo wenig Gay-Luſſac (l. c. p. 21). Er giebt, nach Zuſatz der Normallöſung, jedesmal 1 CC. Zehntellöſung hinzu, und läßt den letzten CC., welcher keine Fällung mehr bewirkte, unberückſichtigt. Von dem vorletzten rechnet er die Hälfte, ganz genau ſo, wie man noch jetzt in der Münze zu Paris zu verfahren ſcheint. Indeſſen ſagt er: »Si l'on veut approcher de plus près du titre de l'alliage, on procédera par démi-millième, dès que l'on sera arrivé au dernier millième ne précipitant plus.« Der Sinn dieſer Worte iſt nicht recht deutlich; er wird wohl damit haben ſagen wollen: „wenn man nach vielfacher eigener Erfahrung glaubt, daß 1 CC. Zehntelkochſalzlöſung keinen Niederſchlag mehr geben wird, ſo ſetze man $^1/_2$ CC. hinzu".

Aus dem, was er weiter ſagt (l. c.), geht deutlich hervor, daß er die Wichtigkeit des wechſelſeitigen Niederſchlages

Digitized by Google

gar nicht gekannt hat. Er fügt die Normallösung hinzu, setzt voraus, daß er nun noch 4 CC. Zehntellösung hinzufügt, und daß der letzte derselben keine Fällung mehr bewirkt habe; dann addirt er noch 2,5 CC. Zehntellösung hinzu. Außerdem giebt er aber auch noch folgendes Verfahren an, wobei die 4 CC. Zehntellösung mit in Rechnung kommen; er fügt nämlich 1,5 CC. Silberlösung hinzu, »qui détruiront 1,5 CC. de sel marin, et on fera éclaircir la liqueur. Si un nouveau ½ millième de nitrate d'argent ne produit pas de précipité, on n'en tiendra pas compte.« In diesem Falle zieht er nun einen Theil des zuletzt zugesetzten Silbers ab, welches einen Niederschlag erzeugt hat. Es beträgt mehr als 1 Milligr., schließt er weiter, aber weniger als 1½ Milligr., daher setzt er 1¼.

Der Silbergehalt beträgt daher nach seiner Berechnung: die Anzahl der CC. Normallösung +4 CC. Zehntellösung minus 1,25 Silber =2,75. Die Berechnung nach dem Kochsalz allein ergab ihm 2,5.

Aus dem, was wir in Betreff des wechselseitigen Niederschlages kennen gelernt haben, geht hervor, daß man durch Zurücktitriren mit Silber bei 15° C. 1 Milligr. Silber weniger findet, als wenn man mit Zehntelkochsalzlösung die Grenze eines wahrnehmbaren Niederschlages erreicht. Gay-Lussac findet nur eine Differenz von ¼ Milligr., nämlich 2,75 — 2,5 = 0,25. Ganz davon abgesehen, daß sein Verfahren, den Silbergehalt auf diese Weise zu bestimmen, daß er mit Kochsalz die Fällungsgrenze überschreitet, und dann 1½ CC. Zehntelkochsalzlösung in Abzug bringt, ein ganz willkürliches ist, so muß es doch auffallend er-

Digitized by Google

ſcheinen, daß der geiſtreiche Mann, der den neutralen Punkt kannte, und ſeine Normallöſung danach bereitete, doch dieſe Kenntniß nicht nur bei der Silberprobe ſelbſt unbeachtet läßt, ſondern überdies noch einen augenſcheinlichen Fehler einführt, und ungenauer wird, in der Abſicht, eine größere Genauigkeit zu erreichen.

Die zweite Methode gewährt den Vortheil, daß man die Genauigkeit ſo weit treiben kann, als man will, indem man immer nur kleine Quantitäten Zehntelkochſalzlöſung hinzuſetzt. Man braucht hier die Beſchaffenheit des Niederſchlages nicht zu beachten, und ſieht nur zu, ob überhaupt noch ein Niederſchlag erſcheint oder nicht.

Dritte Methode. Nach dieſer Methode ſucht man, nach der Fällung mit Normallöſung, mittelſt Zehntellöſung einen gewiſſen Punkt in der Fällung zu treffen, wo, wie man aus Erfahrung weiß, der neutrale Punkt liegen kann. Man geht daher mit dem Zuſatze der Zehntellöſung nicht bis an die Fällungsgrenze. — Glaubt man dieſen Punkt, nach Zuſatz von 100 CC. Normal- und 2,5 CC. Zehntellöſung, erreicht zu haben, ſo wird die Flaſche geſchüttelt, bis die Flüſſigkeit möglichſt hell geworden iſt. Nachdem ſich das Chlorſilber abgeſetzt hat, gießt man die klare Flüſſigkeit in ein Probeglas und giebt davon die Hälfte in ein anderes Probeglas. Wenn man beide Hälften nicht mit einander vermiſcht, ſo iſt es nicht rathſam, aus der Flaſche zuerſt die Hälfte in ein Becherglas und darauf die zweite Hälfte in ein anderes Glas zu gießen, da der zuletzt ausgegoſſene Theil nicht ſo klar iſt, als der erſte.

Hierauf verſetzt man das eine Probeglas mit 5 Tropfen

Digitized by Google

Zehntelkochsalzlösung, das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung. Die Probe ist beendigt, wenn nunmehr in beiden Fällen ein gleich starker Niederschlag entsteht, und beide Niederschläge auch nach dem Schütteln ein gleiches Volumen behalten.

Tritt jedoch der Fall ein, daß in der einen Hälfte durch 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung ein stärkerer Niederschlag entsteht, so hat man für die ganze Probe zu wenig Kochsalz zugesetzt. In diesem Falle kann und muß man nur aus Erfahrung schließen, wieviel dieses betragen mag. Nehmen wir an, die zugesetzte Kochsalzmenge sei um 5 Tropfen zu klein, das ist gleich $^1/_4$ CC., so gießt man den Inhalt der beiden Probegläser wieder in die Probirflasche, setzt 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung hinzu und schüttelt um. — Nachdem sich der Niederschlag zu Boden gesetzt hat, gießt man die klare Flüssigkeit wieder in die beiden Probegläser und versetzt das eine wiederum mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung. Wenn nun der durch die Silberlösung bewirkte Niederschlag stärker ist, so waren 5 Tropfen Kochsalzlösung zu viel. Man bringt alsdann Alles wieder in die Probirflasche zurück, setzt z. B. 2 Tropfen Zehntelsilberlösung hinzu, schüttelt um, läßt den Niederschlag sich absetzen, und gießt die klare Flüssigkeit wieder in die beiden Probirgläser. Hierauf versetzt man das eine wieder mit 5 Tropfen Zehntelkochsalzlösung, das andere mit 5 Tropfen Zehntelsilberlösung. Sind nun die beiden Niederschläge, auch nachdem man die Flüssigkeit etwas in Bewegung versetzt hat, gleich stark, so ist die Probe beendigt.

Digitized by Google

Wieviel Kochsalz wurde nun bis dahin verbraucht? Sämmtliche Zusätze von je 5 Tropfen Kochsalzlösung bleiben, da sie jedesmal durch 5 Tropfen Silberlösung neutralisirt wurden, unberücksichtigt. Man hat demnach beim ersten Male 100 CC. Normal- und 2,5 CC. Zehntelkochsalzlösung verbraucht, hierauf 5 Tropfen =0,25 CC. Zehntelkochsalzlösung, dagegen aber auch 2 Tropfen =0,1 CC. Zehntelsilberlösung zugesetzt. Dies macht zusammen 1002,65 oder 1000+2,5+0,25—0,1. — Wenn nun 1000 CC. Zehntelkochsalzlösung 1000 Milligr. Silber vorstellen (die Normallösung muß jetzt nach dieser Methode bereitet sein), so haben wir in diesem Falle 1002,65 Milligr. Silber.

Ich habe bereits S. 103 gesagt, daß die Methode eine solche Genauigkeit gewährt, daß man hiernach mit Leichtigkeit ½ Tropfen Kochsalz- oder Silberlösung, welcher zu viel zugesetzt ist, unterscheiden kann. — Wenn man eine klare Flüssigkeit hat, so ist sie jedenfalls die empfindlichste von allen, und dabei ganz und gar von der Temperatur der Probirflasche unabhängig.

Diese dritte Methode leidet insofern an einem großen Uebelstande, als man im Verlaufe der ganzen Probe nirgends mehr mit der trüben Beschaffenheit der Flüssigkeit zu kämpfen hat, als grade auf dem neutralen Punkte. Hierzu kommt ferner noch, daß das Chlorsilber, welches nach dem Abgießen der Flüssigkeit eine Zeit lang fast aller Flüssigkeit beraubt bleibt, nun nicht mehr im Stande ist, aufs Neue einen fein vertheilten Niederschlag aufzunehmen. Wenn man so glücklich ist, den neutralen Punkt schnell zu treffen, so ist die dritte Methode die empfindlichste; sobald man

Digitized by Google

dagegen lange ſuchen muß, ſo geſtattet die trübe Beſchaffenheit der Flüſſigkeit nur äußerſt ſchwierig, irgend Etwas mit Schärfe zu unterſcheiden.

Dieſes Verfahren gewährt ferner noch den Vortheil, daß man bei einiger Uebung ſehr wohl zu unterſcheiden im Stande iſt, wieviel Kochſalz- oder Silberlöſung man ziemlich genau noch zur Erreichung des neutralen Punktes bedarf, nachdem man jede Hälfte der Flüſſigkeit mit 5 Tropfen Zehntelkochſalzlöſung, resp. 5 Tropfen Zehntelſilberlöſung verſetzt hat, und die Niederſchläge noch von verſchiedener Stärke ausfallen. Bei der erſten und zweiten Methode erlangt man die Uebung nicht ſo leicht und ſchnell, bei der Entſtehung eines Niederſchlages zu beſtimmen, wieviel Kochſalzlöſung muthmaßlich noch fehlt.

Bei Anwendung der erſten, zweiten oder dritten Methode muß man ſtets feſthalten, daß die Normallöſung nach derſelben Methode dargeſtellt ſein muß, welche man befolgen will.

Wem das Probiren des Silbers als Beruf obliegt, und wen dabei Liebe zur Wahrheit beſeelt, der wird gewiſſenhaft dieſe drei Methoden prüfen, und ſich an diejenige halten, welche ihm die beſten Reſultate liefert, und die er für die vorzüglichſte erkennt. — Mich befriedigt die zweite Methode am meiſten, wenn man mit Tropfen bis zu Ende titrirt, und immer nur wenige auf einmal zuſetzt.

Digitized by Google

Fünftes Kapitel.

Die Genauigkeit.

In der ganzen vorausgehenden Darlegung ist nur die Rede gewesen von der Fertigkeit in der Ausführung, unbeschadet der Genauigkeit einerseits, und von der Genauigkeit im Arbeiten, unbeschadet des raschen Verlaufes der Probe andererseits.

Es kommt jedoch auch noch die Frage in Betracht, wie man nach dem anempfohlenen Verfahren noch rascher zum Ziele gelangt, wenn es sich nicht um die Erzielung der äußersten Genauigkeit handelt. Um diese Frage indessen beantworten zu können, muß man erst darüber mit sich im Klaren sein, wie weit man überhaupt die Genauigkeit treiben will.

Ist man mit einer Genauigkeit von Tausendsteln zufrieden, so bedient man sich einfach einer Bürette mit Normallösung, ohne sich um etwas Weiteres zu kümmern. Die Bürette braucht nur in Zehntel-CC. getheilt zu sein.

Will man auf ½ Tausendstel genau probiren, so kann man eine Bürette nicht mehr gut gebrauchen. Man hat in diesem Falle eine Pipette nöthig, kann aber dabei die Zehntelkochsalzlösung entbehren, insofern man sich des Tropfapparates bedienen will. Wenn man denselben mit Normallösung füllt, welche soweit mit Wasser verdünnt ist, daß 20 Tropfen in 1 CC. enthalten sind und jeder Tropfen demnach den Werth von ¼ Milligr. besitzt, so läßt sich derselbe mit Vortheil hierbei anwenden. — Diese Art zu probiren führt sehr rasch zum Ziele.

Und wie groß ist nun die hierdurch möglicherweise erreichbare Genauigkeit?

Unter der Voraussetzung, daß die Substanzen rein sind, und man mit den Instrumenten gut experimentirt, hängt das Maximum der Genauigkeit von drei Umständen ab:

Digitized by Google

Von der Empfindlichkeit der Waage;
von den Fehlern, welche bei dem Entleeren der Pipette gemacht werden;
von der Genauigkeit, womit man den letzten Niederschlag zu erkennen im Stande ist.

Eine Waage, welche empfindlicher ist, als für $\frac{1}{20,000}$, ist gegenwärtig nur ausnahmsweise zu erhalten *).

Eine vorzügliche Pipette giebt, wenn sie mit allen Vorsichtsmaaßregeln behandelt wird, eine Ungenauigkeit von $\frac{1}{25,000}$ ihres Inhaltes (S. 238).

Endlich läßt sich unter diesen Umständen kein geringerer Niederschlag mehr erkennen, als bis zu $\frac{1}{50,000}$ von 1 Grm. Silber.

Die äußersten Grenzen der Genauigkeit bewegen sich demnach um $\frac{1}{20,000}$.

Ein Zwanzigtausendstel also bei einer so geringen Menge des zur Probe verwendeten Materials!

Wenn ich in dieser Abhandlung die strengen Anforderungen der Wissenschaft durchgeführt und nach bestem Wissen und Gewissen meine Bemerkungen gemacht habe, wo es mir nöthig schien, und wenn ich selbst den Stifter der Silberprobirmethode auf nassem Wege da nicht geschont habe, wo er, nach meiner Ansicht, die Sache nicht richtig aufgefaßt hatte, so wiederhole ich es doch noch einmal:

„Noch steht diese Methode als ein Denkmal da, welches Gay-Lussac seinem eigenen praktischen Talente selbst errichtet hat."

*) Der Geschicklichkeit des Herrn Mechanikus Olland zu Utrecht verdanke ich eine Waage, welche bei geschicktem Gebrauche, und einer Belastung jeder Schale von 1 Grm., für mehr als $\frac{1}{20,000}$ Grm. empfindlich ist.

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.

Digitized by Google

YB 15591